

自動車から排出される微量物質の測定技術

— 始動時に排気系に凝縮する水の挙動 —

環境エネルギー部

※小池章介・鈴木央一

1. 研究の背景

自動車排気ガスに含まれる有害ガスの低減に三元触媒が開発され、現在ではほとんどの乗用車に採用されている。触媒により有害ガスは低減できたものの、温室効果ガスである N_2O やアンモニア（以下 NH_3 と表記する）の排出が大幅に増加した。 NH_3 は自然界でも多量に放出されており、人体に対する毒性は現在の触媒車排出レベルでは特に問題にするほどではない。しかし NH_3 は強いアルカリ性であり、 NO_x や、 SO_x 等の酸性物質と直ちに結びつき化合物を作る。これは一見、 NH_3 が有害汚染物質の減少に役立がごとく見えるが、大気中で生成した硝酸アンモニウムや硫酸アンモニウムの微細な結晶は浮遊粉塵（SPM）の一因となり、地表に降下した化合物は再び酸性物質を放出し土壌や湖沼の酸性化を招く^{1), 2)}。この自然環境に対する影響から欧州では NH_3 放出を規制しつつある³⁾。

NH_3 は現在未規制物質であるが、今後、我が国でも動植物に対する環境影響から規制物質の一つとして取り上げられることが予測される。したがってあらかじめ自動車からの NH_3 放出総量を把握し、人為的な NH_3 排出源のなかでの自動車寄与率を推計しておく必要がある。

2. 実験の方法

2. 1. 自動車の NH_3 排出量測定上の問題点

自動車排気ガスは 15% 近くの水蒸気を含む。排ガス分析では分析計の水分干渉を防ぐために除湿するが、 NH_3 は水に非常に溶解易く水と共に試料採取外へ排出されてしまう。このため NH_3 の正確な分析は難しく、自動車の排出量に関する報告はきわめて乏しかった。しかし最近、加

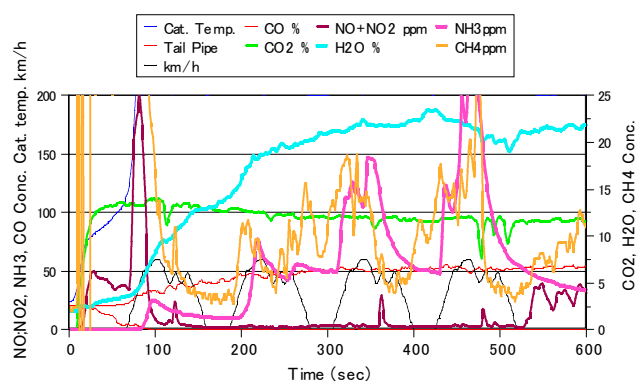


図1 三元触媒車の NH_3 排出挙動（11モード）

熱型 FT-IR 排出ガス連続分析計の開発により除湿なしに分析することが可能となり、直接排出ガスの動的な NH_3 排出挙動明らかにされつつある^{4), 5)}。

FT-IR による直接排出ガスの動的な排出挙動の観察結果と排出ガスの排出重量測定法として一般的な CVS 法での NH_3 の排出重量（g/km）を比較すると大幅な違いが認められる。

図1は FT-IR によるモード排出ガス試験時の NH_3 直接排出ガス濃度分析例である。また表1はこの時の CVS 法による汚染物質の排出重量測定結果であり、 NH_3 はいずれの走行モードでも 0.001g/km以下であり CVS 法では NH_3 は排出重量として把握できないことがわかった。

図2の直接排ガス NH_3 濃度と瞬時排ガス流量（吸入空気量で代替）の積和から求めた NH_3 排出重量は 68.9mg/km であり、この重量から逆算した CVS 希釈サンプルバッグ濃度は 3.4ppm となる。しかし実際の NH_3 バッグ濃度は 0.1ppm に過ぎず、CVS 法での NH_3 分析では試料採取中に大きな NH_3 の損失が起きている。

そこで CVS 装置のどの部分で NH_3 損失が生じるのか、の検討を行った。また冷始動モードで

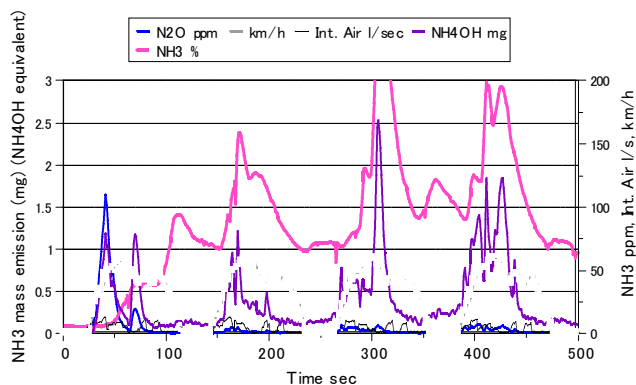


図2 NH₃ 排出濃度と排出重量濃度の挙動

表1 CVSによるNH₃ 排出重量の測定結果

COMP. MODE	CH ₄ g/km	CO g/km	NOx g/km	NH ₃ g/km	N ₂ O g/km	CO ₂ kg/km
11	0.051	2.801	0.180	>0.001	0.007	0.1841
ECE	0.008	3.258	0.136	>0.001	0.014	0.198
10-15	0.005	0.031	0.036	>0.001	0.001	0.1966
LA#4(1)	0.013	2.267	0.065	>0.001	0.005	0.1597
LA#4(2)	0.001	0.015	0.046	>0.001	0.004	0.1695
LA#4(3)	0.003	0.196	0.074	>0.001	0.005	0.1405

は実験車の排気系にも凝縮水が存在し、その凝縮水が CVS 装置に保留されることも考えられるので、始動初期に実験車の排気系に生成する凝縮水について排気系各部の温度挙動から考察した。

2. 2. 実験車両と温度計測点

実験に用いた車両は表2に示す、乗用車として一般的な排気量 1500cc クラスのトヨタカローラ

表2 実験車の主要諸元

車両型式	カローラ TA-NZE121
原動機型式	1NZ-FE
総排気量	1.496ℓ
空車重量	1040kg
総重量	1315kg
燃料	ガソリン
変速機	4速AT
排出ガス	CO 0.67
10-15モード	HC 0.06
認定値(g/km)	NOx 0.06
燃料消費率	16.6km/L 10-15モード
CO ₂ 排出量	142(g/km)
登録初年度	平成12年11月
試験開始時の走行距離	3780km
その他	平成22年度燃費基準達成車

ラ (TA-NZE12 型) を選択した。表2に供試実験車両の諸元を示す。

この車の触媒は図3に示すごとく排気マニホールド近くに一体型の三元触媒、プレマフラーを置いている。

シャシーダイナモの負荷設定はテストコースで惰行法により得られた惰行時間が再現出来るように設定した。

排気系各部の温度計測は図3に示すA～Hま

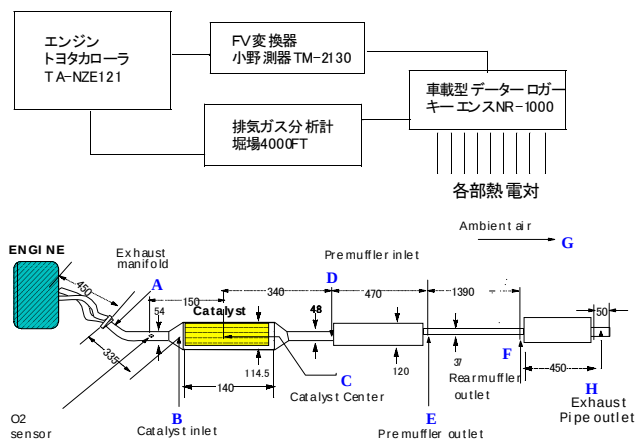


図3 実験装置と排気系温度測定箇所

での8点の位置で行った。熱電対はインコネル被覆の外形 1.0mm φであり A～F 迄はKタイプ、G、HはJタイプを直接挿入して計測した。Aは排気マニホールド直下（エンジンシリンダーブロックから 400mm 下流）であり、フランジから 35mm 下流位置の管中心位置ガス温度である。

Bは更に A より 335mm 下流位置であり、触媒の直前、ほぼ中心位置に取り付けた。

Cは触媒温度であり触媒出口から上流に向かって触媒の中心位置まで挿入した。

Dは触媒出口から 380mm 下流の位置でありプレサイレンサー入口温度である。EはDより 470mm 下流のプレサイレンサー出口温度である。

Fはプレサイレンサー出口から 890mm 位置のメインマフラー入り口温度である。Hは排気管出口温度であり排気管出口端から 50mm 内側中心に挿入した。Gは外気温度であり後部バンパー左、地表からの高さ 500mm、車両後端から 100mm 後方の大気温度である。

2. 3. 走行モード

シャシーダイナモメータを使用した走行モー

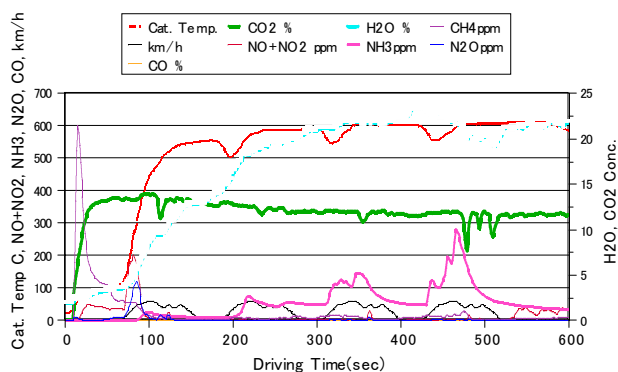


図4 排ガスに含まれる気相の水濃度分析例

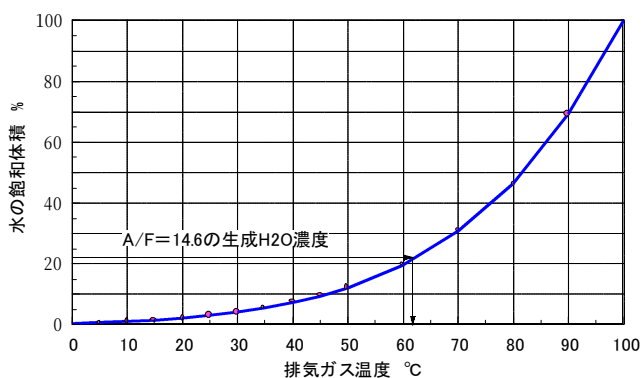


図5 排ガス温度に対する最大水蒸気含有率(%)

ドは 10・15、11、ECE、LA#4 モードの4種類であるが、LA#4 はステージ別に分離し3部分に分けて観察した。この報告では我が国の冷始動 11モードについて主に報告する。

シャシーダイナモメータを用いた実験は、各種排出ガス成分の CO, CO₂, NO_x, H₂O, N₂O, NH₃, CH₄等の直接濃度 (FT-IR 出力) と試験時の排気系温度を、記録計へ 0.1 秒ごとに収録し解析した。また排出ガス成分の排出重量は CVS 法及び瞬時排ガス量と濃度の積和から求めた。

2. 4. 温度の頻度時間分布解析手法

温度頻度は 0.1 秒ごとに各計測点の温度を収集した走行区間温度記録データを、マイナス 10℃から 900℃までの温度範囲で 10℃ごとに 91 階層に切り、各フラクションの時間頻度集計を全走行時間の%比率として表した。

3. 実験結果と考察

3. 1. CVS 装置の凝縮水生成過程

CVS 装置における NH₃ の損失原因は様々考えられるが、最も大きな要因として凝縮水への溶解損失がある。図4は 11 モード走行時の排ガス

に含まれる水蒸気の分析例である。エンジン筒内のガソリン燃焼により排ガスには CO₂ と水が含まれる。ガソリンの C/H 比は 1.85 であり CO₂ 濃度に比例して水も生成する。CO₂ 濃度は A/F を 14.6 とすれば約 12.6%排ガスに含まれており、水は大気の湿度を含め 20%近く含まれる。

図5は温度に対する水蒸気圧を百分率で表したものであり、この線図から 20%の水蒸気を含む三元触媒車排ガスは 65℃以下の温度で凝縮水を生成することになる。図6に示す CVS の排気

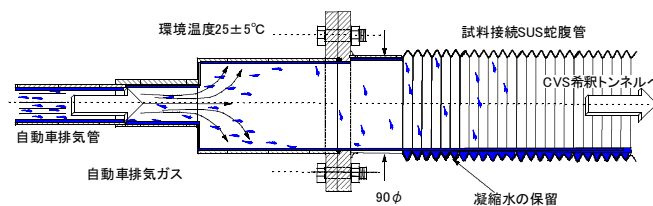


図6 CVS 排気接続部の保留水生成模式図

接続管構造図は内径 90mm φ×5m の SUS 製蛇腹管であり表面積は大きく表面温度は室温である。排出ガスはここで温度、圧力、流速が急激に低下するため水の凝縮がここで起こる事が予測される。また、図7に示した走行モード排ガス温度分布から、排気管出口温度が 60℃以下

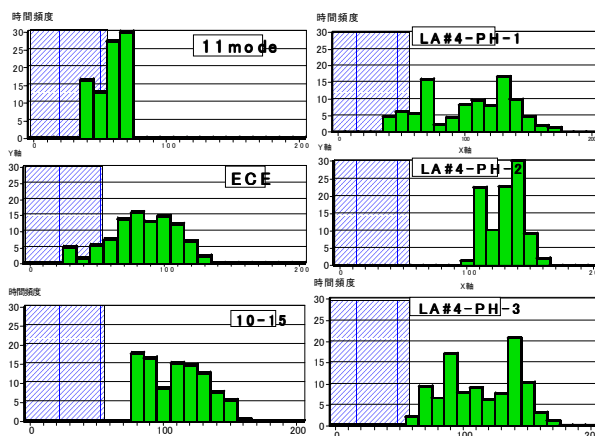


図7 走行モードの排気管出口ガス温度頻度分布%

の斜線の部分では管内に凝縮水が生成される。それらの排気系内で凝縮した水は図6に示すごとく液層のまま飛沫となって CVS 接続管に流入し、排気接続蛇腹管の底部に保留される。

3. 2. 自動車の排気系に凝縮する水

次に自動車の排気系に凝縮する水について考察した。水はガス温度が高ければ気相のまま排気管から放出される。しかし、始動初期は排気

系各部の温度が低いため、排気系管内面に水の凝縮が生じる。この排気系管内の凝縮水は、排気管内に付着する様々な物質を洗浄しながら、後方に流れ、やがて液滴として大気に放出される。大気に放出された液滴は気化する過程で微量物質を濃縮し、粒子を生成する。したがって微量有害物質分析時の試料採取条件を決める上で、凝縮水の排出挙動把握は極めて重要である。本報では排気系各部に生じる凝縮水量とその保留時間を排気系各部の温度挙動から推計した。

3. 3. シャシーダイナモ上における排出ガス試験時の排気系温度挙動

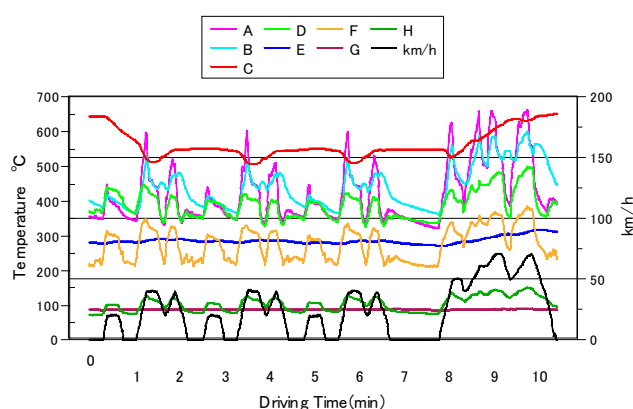


図8 10-15 モード走行時の排気系各部温度挙動

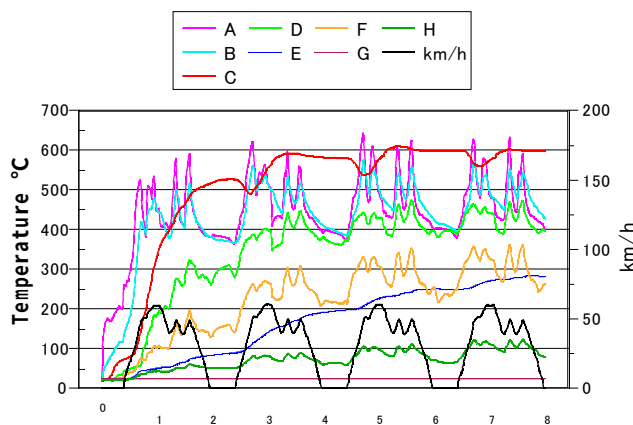


図9 11 モード走行時の排気系各部温度挙動

図8、図9にシャシーダイナモ上での標準環境温度（25℃）における10-15モードと11走行モードの排気系温度挙動測定結果を示す。

図に赤色で示す（C）は触媒の中心位置に挿入した熱電対の温度である。マニホールド直下のピンク（A）および触媒入り口（B）水色の温度変化は車速の変曲点から0.1秒から0.5秒で

現れる（これからA点から排気管出口H点までの2.5mに流れるガスの温度はエンジン負荷変化に対して応答よく計測されているものと考えられる）。しかし、触媒中心のCとEは応答が悪く（A）、（B）のガス温度変化より10秒から11秒おくれ平均化されたブロードな温度波形を示した。これは温度計測に使用した熱電対の太さ（1.0mm）が触媒のハニカムとほぼ同径であり熱電対が挿入したセルのガス流を阻止し、触媒セル壁を介してガス温度を測ることになったためと思われる。また（E）は熱電対先端が管壁に接触していたか、またはガス流の停滞する部分に位置したためと考えられる。しかし、（C）の温度は（B）の触媒入り口ガス温度より100℃ほど高く、時間遅れはあるものの触媒内部の代表温度を計測できている。

表3 走行モードの排気系各部モード平均温度

走行モード 測定点	LA#4 (PH1)	LA#4 (PH2)	LA#4 (PH3)	ECE-15	10-15	11mode
A (エンジンアウト)	451.7	428.7	427.5	411.3	421.8	444.2
B (触媒入り口)	445.1	438.9	440.1	401.4	442.9	429.8
C (触媒中心)	521.4	558.4	537.0	478.9	564.3	503.2
D (プリマフラ入り口)	351.4	395.9	354.3	332.2	388.9	340.9
E (プリマフラ入り口)	193.4	296.4	232.8	202.4	287.4	169.1
F (メインマフラ入り口)	240.5	285.9	247.1	228.7	276.6	223.3
G (環境温度)	27.2	27.6	27.9	24.2	25.4	24.3
H (排気管出口)	87.17	114.3	94.4	79.1	104.3	73.1
km/h (モード平均車速)	41.3	25.8	42.7	18.7	24.1	30.7

表3に定常走行及び走行モードの走行区間平均温度を示す。この表から10-15モードでは排気マニホールド直下温度（A）より触媒中心温度（C）は140℃も高い。

触媒入り口ガス温度（B）は排気マニホールド直下（A）から335mm下流にあるが温度低下は低く、加速などの運転条件では（A）より低くなるものの定常や減速運転時には（A）より高い。この原因は（A）から（B）に至る排気管を二重壁にし、排熱の損失を防ぎ触媒活性向上を図っていることや、（B）より高温になる触媒（C）からの熱放射によるものと考えられる。

触媒出口ガス温度（D）の測定点は触媒出口端から270mm下流にあり（B）より50℃ほど低い。（D）はプレマフラー入り口と考えられるが、

より下流の（E）の温度が試験開始時の（A）や（B）温度より高くなることが多いことから、この部分は空洞ではなくヒートマスの大きな部品が存在していると見られる。

（F）は 37mm 径パイプを通して（E）の後方 890mm 位置にあり、この間に外部に失われるエネルギーはガス温度にして 11℃ほどであるがメインマフラーはガス流速が低下し放熱する表面積が大幅に増加するため、排気管出口温度（H）では 180℃も降下する。排気管出口（H）温度はいずれの走行モードでも 200℃を超えることはほとんどなかった。

図 8 の 10-15 モードを触媒温度（C）から見ると、このモードは試験開始前のプレコンディショニング走行により触媒温度（C）を十分に高温状態にて試験を開始している。したがって最初の負荷の低い 10 モード、3 サイクル走行に示す（C）温度は試験開始時の触媒温度より低下して行く。また 図 9 の 11 モード温度頻度分布では冷始動モードとはいいながら触媒温度を急速に高める負荷の高い走行パターンが構成されており、2, 3, 4 サイクルにおける触媒温度（C）は急速に上昇し、短時間に 600℃近くに達している。

3. 4. 冷始動時に排気系に凝縮する水の挙動

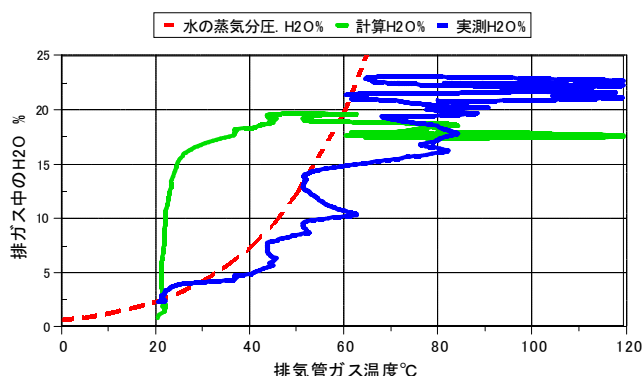


図 10 計算水濃度と排ガス実水濃度の違い（H）

図 10 に 11 モード試験時の排気管出口温度が 100℃まで達する間の水分析排出濃度と CO₂ 濃度から計算した水濃度を示す。図中の赤色鎖線は温度に対する水の飽和蒸気圧を百分率で表したものであり、水は線図の右側温度では気相、左側では液相として存在する。三元触媒車は A/F と燃料の C/H 比が一定であるから燃焼により生

成する CO₂ と水は一定であり、CO₂ 濃度から生成する水濃度が計算できる。図中の青線は排ガス中の水の分析濃度（気相のみの水）であり、緑色線は排ガス中の CO₂ 濃度から計算した水の生成濃度（気相＋液相）である。排ガスの水濃度が飽和水蒸気圧以下であればすべて気相のみであるから両者の濃度は一致し、飽和水蒸気圧以上であれば余分な水は凝縮し、細線で示す気相水濃度は破線の蒸気圧曲線に添って排ガス温度と共に増減する。

したがって各図の排ガス温度点における計算水濃度と飽和水濃度の差から分析水濃度を引いたガス体積が凝縮する水の量となる。この水濃度と瞬時排ガス流量を積和すれば各排気系に凝縮する水の全量が求められる。

図から 11 モード試験では触媒前では水の凝縮は生じず、触媒より後段のメインマフラ内で排ガス温度がおおよそ 60℃に達するまで凝縮水が生成していると考えられるが、排気系内のガス流速が速いため、実際には凝縮水は液滴となって大部分は排気管出口から CVS 装置へ流出し捕捉されると見られる。図 10 では 60℃以上の温度で計算水濃度以上の水が分析されているが、これはマフラー内に凝縮し、保留された水が、排ガス温度の上昇により蒸発し、排ガスに加算されるためである。同様に図 11 に（E）を除く（A）から（F）点排気系各部の 11 モード走行時に水が凝縮する温度幅を示す。

4. まとめ

環境に放出される NH₃ の主要な人為的放出源である自動車排出総量を正確に推計するために、NH₃ 測定の障害となる試料採取系に凝縮する水の挙動を観察した。

その結果以下の知見を得た。

1. CVS 法で測定した三元触媒車の NH₃ 排出量は、直接排出ガス NH₃ 濃度と瞬時排出ガス量の積和から求めた NH₃ 排出重量の数%にすぎない。この原因は CVS 装置内に保留する凝縮水が試料ガス中の NH₃ を吸収するためと考えられる。損失は CVS 装置の試料導入管の加熱保温等の改良

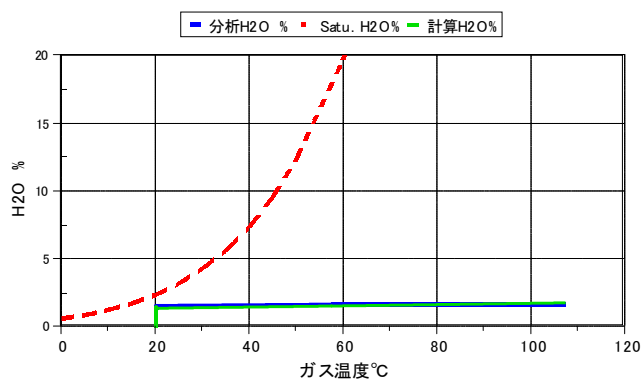


図 1 1 (A) ガス温度と水の分圧 (エキマニ)

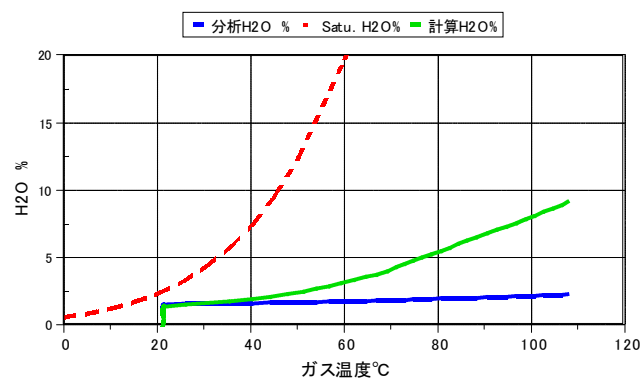


図 1 1 (B) ガス温度と水の分圧 (触媒入口)

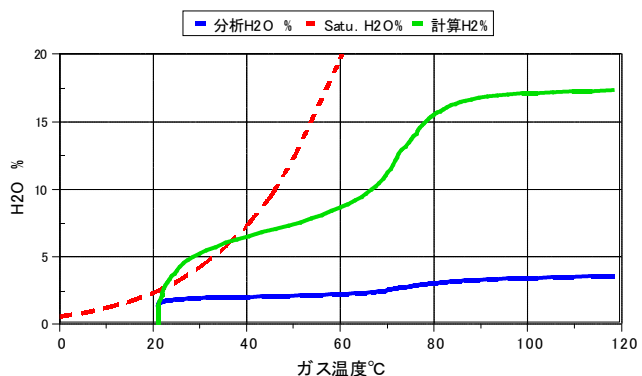


図 1 1 (C) ガス温度と水の分圧 (触媒)

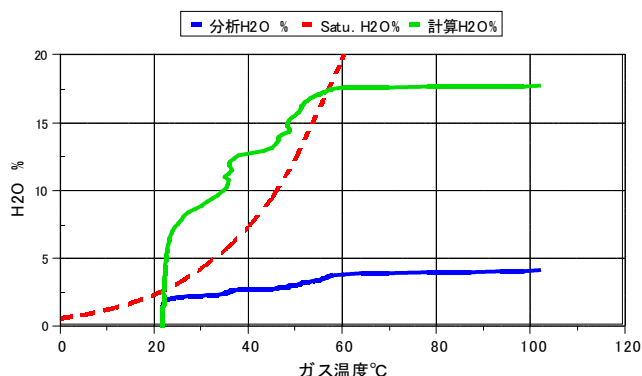


図 1 1 (D) ガス温度と水の分圧 (プレマフラ入口)

結露を防ぐためサンプルバッグ、試料ガスラインの加熱、保温迄を必要とし、CVS 法で排出量測定を行うのは得策とはいえない。

2. CVS 装置に滞留する凝縮水は、CVS の排気

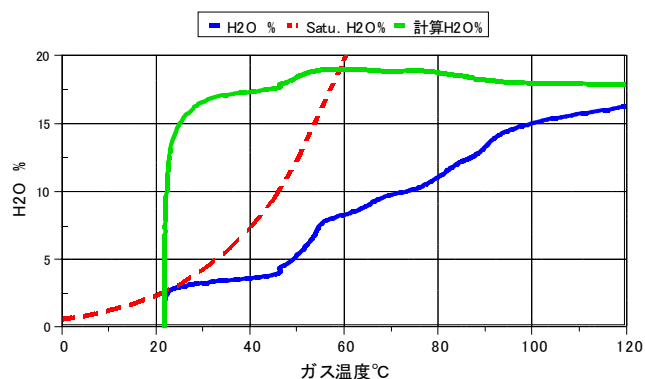


図 1 1 (F) ガス温度と水の分圧 (メインマフラ入口)

接続蛇管で凝縮する水とエンジン始動初期に実験車の排気系で凝縮した水が飛沫となって排出され、接続管内へ滞留する両者の和であり、実験車排気系の温度挙動から、ほとんどが自動車排気系で凝縮した水と考えられる。

3. 微量有害排出ガス放出量を正確に把握するには現在の CVS 法では濃度が低くなりすぎ測定に限界がある。今後の自動車排ガス測定では直接排出ガス濃度と瞬時排ガス流量の積和法などにより試料ガスを希釈することなく分析出来る新たな分析手法と高感度分析計の開発が必要になるものと考えられる。しかし、瞬時排ガス流量計と加熱型高速分析計の組み合わせによる NH_3 測定でも排気管内で生成する凝縮水の影響は避けられず、微量成分の試料採取箇所は従来の排気管からではなく、凝縮水の生成しない触媒直後から分岐し、加熱ラインを用いて分析計まで導くべきである。

参考文献

- 1) : 桜井等、関東地方におけるアンモニアの動態解析、エアロゾル学会前刷集 (2001)
- 2) : 田中等、含浸フィルター法およびデニュダー法による大気中アンモニアの捕集の比較、大気汚染学会誌、21(5) (1986)
- 3) : 大気汚染物質の国家排出限度に対する指令案 (COM(1999)125-1) EC 官報
- 4) : 堀 重雄等、三元触媒装着車から排出される未規制物質の研究、自動車技術会論文集、No. 40、P62-P69 (1989)
- 5) : D. Schuermann, et al. Unregulated Motor Vehicle Exhaust Gas Components. SAE paper 902116 (1990)