

# ガソリン自動車から排出されるベンゼン等の 未規制有害物質の排出低減方法に関する研究

環境研究領域

※ 山本 敏朗

野田 明

阪本高志

米川誠

## 1. まえがき

自動車から排出される有害な未規制物質は、それが微量であっても、健康や環境に悪影響を及ぼすものであれば、大気中への放散は可能な限り抑止することが望ましい。特に、ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)は、人に対する発ガン性が立証された物質の一つであり、大気中ベンゼンの排出源の70%以上が自動車からであるとする報告もあることから、自動車からの排出量をできる限り抑制することが必要である。

これまでの研究結果から、コールドスタート時に排気管上流へ2次空気を導入することにより管内で酸化反応が生じること、また触媒の酸化力の強化が未規制物質の浄化性能の向上につながる事が予測された。本報では、これらの観点から、排気管への2次空気導入によるベンゼン及び1,3-ブタジエン(1,3-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)の低減効果と、また4種類のガソリン用触媒を用意し、触媒通過後のベンゼン、1,3-ブタジエン、亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)及びメタン(CH<sub>4</sub>)の排出低減効果を分析して、これらの未規制物質の排出低減に有効な触媒を調査した。以上の

実験結果から得られたいくつかの知見に関して、以下に報告する。

## 2. 実験方法

実験はガソリンエンジンベンチを用いて行った。使用したエンジンの主要諸元を表1に示す。供試エンジンは、電子制御燃料噴射・ストイキ制御型であり、これを自動変速機を装着した状態でテストベンチに設置し、自動運転装置により10・15モード等の試験モードを運転した。

本実験で用意した触媒は、表2に示すように、従来型三元触媒(Pt/Rh系)、酸化力強化型三元触媒、NO<sub>x</sub>選択還元触媒及びNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒の4種類である。酸化力強化型三元触媒とNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒は、両者ともにPt/Rh系触媒であり、Pt及びRhの担持量は従来型三元触媒と同程度である。ただし、酸化力強化型三元触媒は、Zrを担持することにより酸素貯蔵能を向上させている<sup>(1)</sup>。また、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒は、主にBa担持によってNO<sub>x</sub>吸蔵能を得ている<sup>(2)</sup>。なお、酸化力強化型三元触媒については、酸化力の目安を、化学的に安定なメタンの分解能力を基に決定した。即ち、図1に示すように、10・15モード試験時の触媒通過後のメタン総排出量が従来型三元触媒に比べて大幅に少ない三元触媒を、酸化力強化型三元触媒とした。また、NO<sub>x</sub>選択還元触媒とNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒は、通常は希薄燃焼のエンジンで使用される触媒であるが、今回の試験

表1 供試車両の主要諸元

エンジン型式	4サイクル、直列4気筒、横置SOHC
内径×行程 mm	85×95
総排気量 mL	2156
圧縮比	8.8
燃料供給装置	電子燃料噴射式

表2 供試触媒の種類と主な仕様

触媒名	触媒の種類	触媒仕様
触媒A	従来型三元触媒	Pt/Rh=1.5(g/L)/0.3(g/L)
触媒B	酸化力強化型三元触媒	Pt/Rh=1.0(g/L)/0.22(g/L) 主にZrを含む
触媒C	NO <sub>x</sub> 選択還元触媒	Irを含む
触媒D	NO <sub>x</sub> 吸蔵還元触媒	Pt/Rh=1.4(g/L)/0.42(g/L) 主にBaを含む

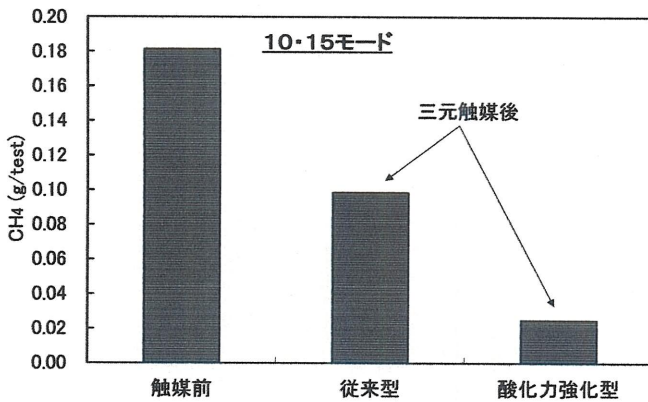


図1 酸化力強化型三元触媒のメタン浄化能力

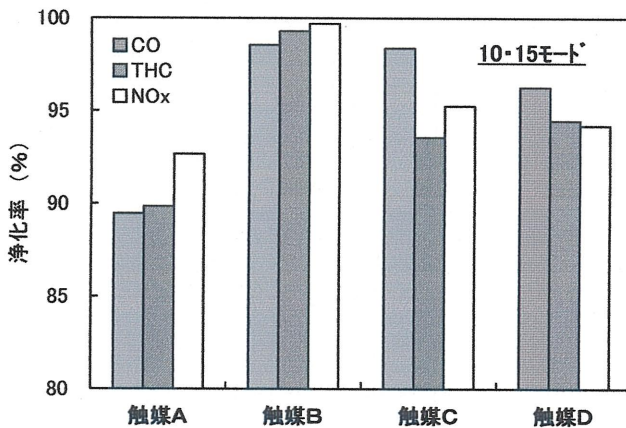


図2 供試触媒のCO、HC、NO<sub>x</sub>規制物質に対する浄化性能

表3 実験に使用したガソリンの含有成分

ガソリン成分	含有量 (g/L)
ガソリン密度	733.33
MTBE	0.7333
ベンゼン	2.9333
メタノール	0.7333
灯油	7.3333

エンジンのように空燃比（以下、A/Fと記す）ストイキ条件で使用しても、両触媒はCO、HC、NO<sub>x</sub>の規制物質について高い浄化性能を示した。その結果を、図2に示す。また、同図より、酸化力強化型三元触媒とNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒においては、THCの浄化性能が他の2つの触媒に比べて高いことがわかる。

実験に使用した燃料の主な成分表を、表3に示す。同表より、ベンゼンの燃料1リットル当たりの含有量は、約2.9g/リットルであった。

実験装置の構成を、図3に示す。各種の供試触媒を収納する触媒試験容器は、同図に示す排

気系位置に取り付けた。触媒通過前と通過後の排出ガス中のCO、HC、NO<sub>x</sub>の各濃度は、2台のガス分析計により連続的に測定した。また、各成分の瞬時排出量は、CVS (Constant Volume Sampler) 法によって算出した。触媒通過前と通過後の排出ガス中の1,3-ブタジエン、ベンゼン、メタン、亜酸化窒素等の濃度分析には、FTIR (Fourier transform infrared spectrophotometer) を使用した。さらに、1,3-ブタジエンとベンゼンについては、より分析精度の高いガスクロマトグラフによる分析 (GC-FID分析) も行った。

2次空気導入は、空気ガスボンベから排出された空気をマス・フロー・コントローラー (MFC) で流量制御した後に、排気マニホールドの各気筒に噴出する方法によって行った。コールドスタート時の有害物質の排出量を低減するには、エンジン始動後一定時間続くハイアイドル状態でのA/Fリッチ雰囲気において、2次空気を導入することによって酸化反応を活性化することが重要と考える。そこで、エンジン始動後、トランスミッションのシフト位置を中立にした状態で、エンジン回転数を1500rpmで150秒間保持する運転条件 (ハイアイドル試験) で2次空気を導入する実験を行った。以下に、これらの実験結果を示す。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1. 2次空気導入による未規制有害物質低減効果

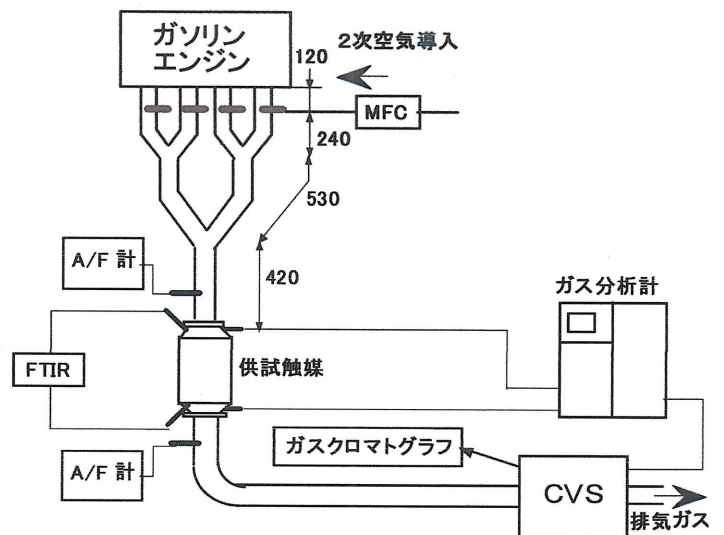


図3 実験装置の構成



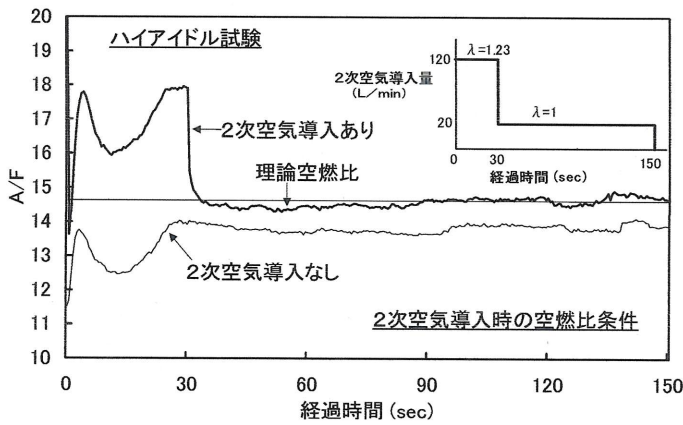


図4 コールドスタート時の排気管上流への2次空気導入条件

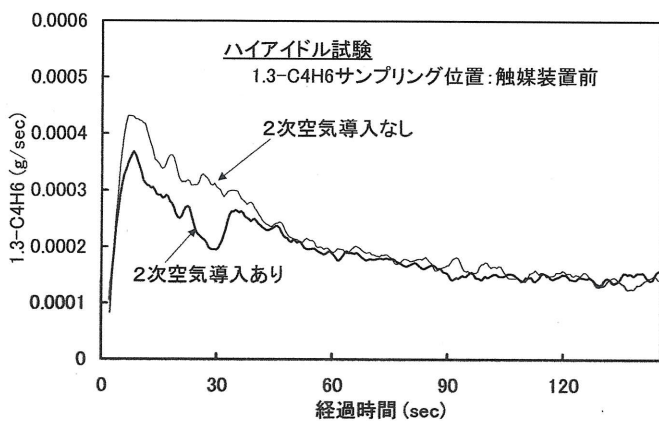


図5 1,3-ブタジエンの2次空気導入による低減効果

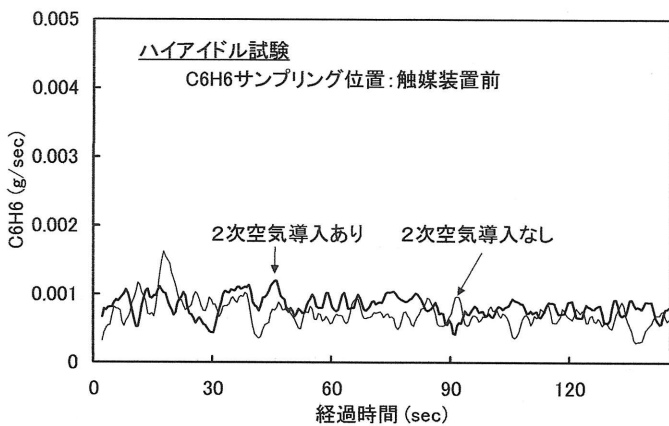


図6 ベンゼンの2次空気導入効果

本試験に使用した2次空気導入条件を、図4に示す。同図に示すように、エンジン始動後の30秒間は120リットル/min、その後の120秒間は空気過剰率 $\lambda$ が1となる20リットル/minの2次空気をマスフローコントローラによって流量制御を行って導入した。そのとき

のA/Fは、エンジン始動後の30秒間はリーン状態、その後は $\lambda = 1$  (理論空燃比) 近傍に制御されていることがわかる。

1.3-ブタジエンの2次空気導入による低減効果を、図5に示す。排気管内での低減反応については、エンジン始動後30秒間の2次空気大量導入時のA/Fリーン状態でのみ顕著となっていることから、1.3-ブタジエンの低温酸化による分解反応であると推測される。また、この反応を生じさせるためには、2次空気導入により酸素過剰状態をつくる必要があることがわかる。同様に、ベンゼンの2次空気導入効果を、図6に示す。同図より、排気管内への2次空気導入による低減効果については、認められない。これは、ベンゼンが化学的に安定した物質であるため分解反応が起こりにくいことが原因であると考えられる。従って、ベンゼンの排出量を低減するには、ベンゼン専用の低減触媒など、他の低減方法の開発が必要となる。

### 3.2. 各種触媒のベンゼン及び1,3-ブタジエンの浄化性能

図7は、表2に示した4種類の供試触媒をそれぞれ排気系に装着した上で10・15モード運転を行い、触媒通過前後のベンゼン濃度をFTIRで分析してその排出量の累積変化を求め、それを触媒通過前累積値を基準量100として指数換算して比較したものである。同図より、排出量はNOx吸蔵還元触媒の場合が最も少なく、トータルでのベンゼン低減率は約65%に達して、従来型三元触媒の場合の約2倍の低減効果が得られた。続いて、酸化力強化型三元触媒が高い低減効果を示したが、NOx選択還元触媒は従来型三元触媒とほぼ同程度であった。また、同図の累積排出傾向を見ると、10・15モード運転においてエンジンから排出されるベンゼンが多い運転領域は、15モード運転域における0~70km/hまでの加速域と定常域であった。これらの運転域では、エンジンが比較的高負荷、高回転で使われることから、排出ガス流量が増加して触媒の空間速度が高まるが、NOx吸蔵還元触媒は、こうした運転域でもベンゼンを効果的に抑制していることがわかった。

同様に、図8は、10・15モード運転時の1,3-ブタジエンの排出量の累積変化を、触媒通過前累積値を基準量100として指数換算し

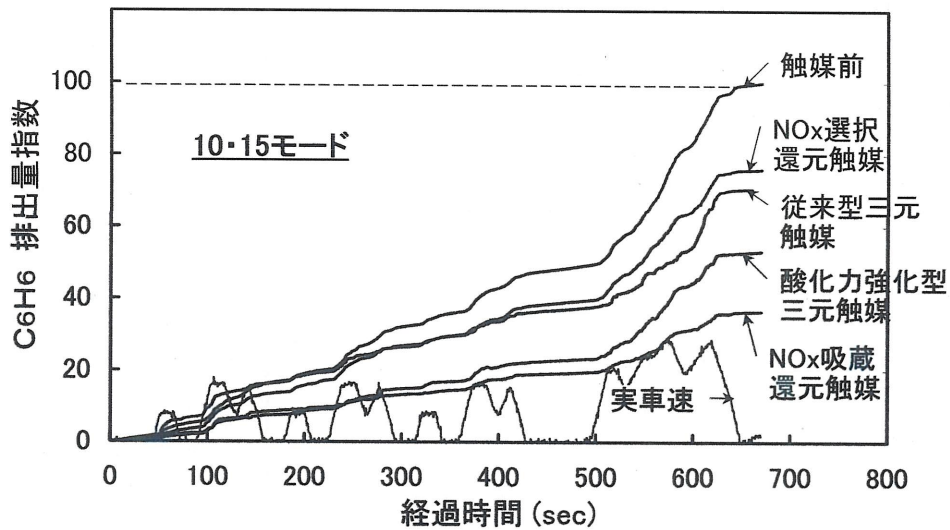


図7 10・15モード運転時の触媒前と各触媒通過後のベンゼン排出量の累積変化 (FTIR分析結果)

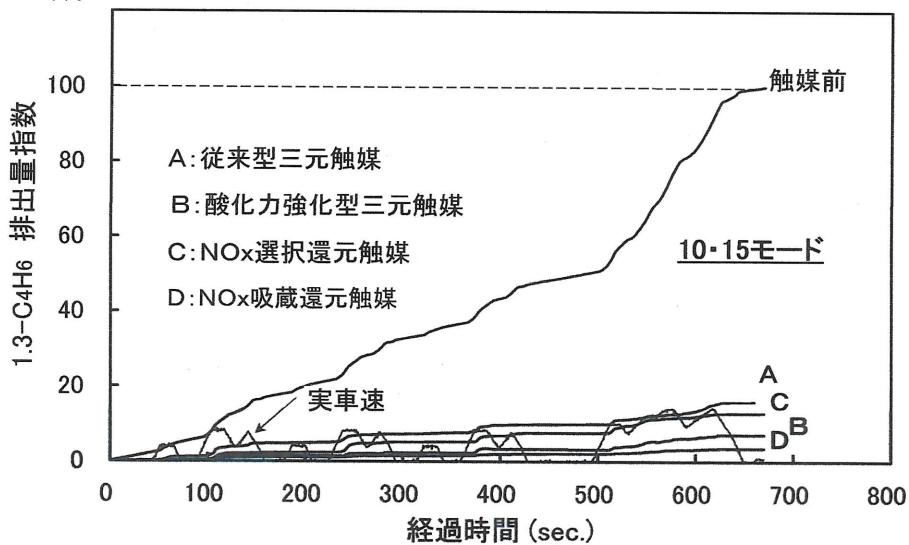


図8 10・15モード運転時の触媒前と各触媒通過後の1,3-ブタジエン排出量の累積変化 (FTIR分析結果)

て比較したものである。同図から、1,3-ブタジエンに対しては、4種類の触媒ともに極めて高い浄化性能を有していることがわかる。特に、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒の場合は、高い低減率を示している。この実験結果から、反応性の高い1,3-ブタジエンの排出を抑制するためには、触媒の酸化能力の強化が効果的であることがわかる。今回の実験に使用した従来型三元触媒を除く3種類の触媒は、酸化メカニズムはそれぞれ異なるものと考えられるが、1,3-ブタジエンを酸化、分解する働きが有効に機能しているものと推察される。

排出ガス中のベンゼン及び1,3-ブタジエンをFTIRによって分析する場合、それぞれ分析精度を悪化させる問題が存在する。ベンゼン

については、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素による干渉影響、また1,3-ブタジエンでは、反応性が高いことによるサンプリングから前処理の間での分解による喪失である。特に、触媒通過後の排出ガスの分析においては、それぞれの物質の濃度が低くなることから、さらに分析精度は悪化する可能性がある。そこで、両物質について、分析精度が高いガスクロマトグラフによる分析を行い、FTIRによる場合と比較した。その結果を、図9と図10に示す。両図ともに、10・15モード運転時において、従来型三元触媒あるいはNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒を通過した後のベンゼン及び1,3-ブタジエンの排出量を、それぞれ従来型三元触媒通過後の排出量を基準量100として指数換算して比較し



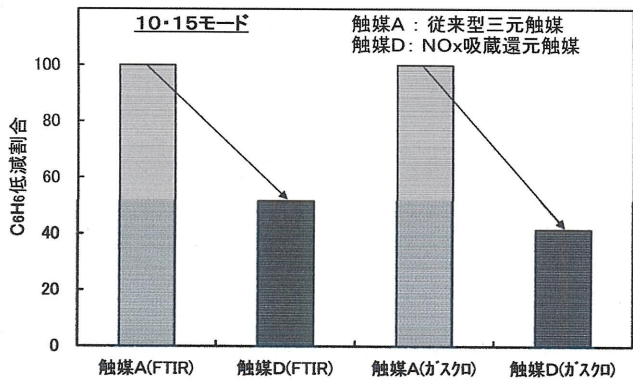


図9 NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒のベンゼン低減能力 (FTIR分析とガスクロマトグラフ分析による結果比較)

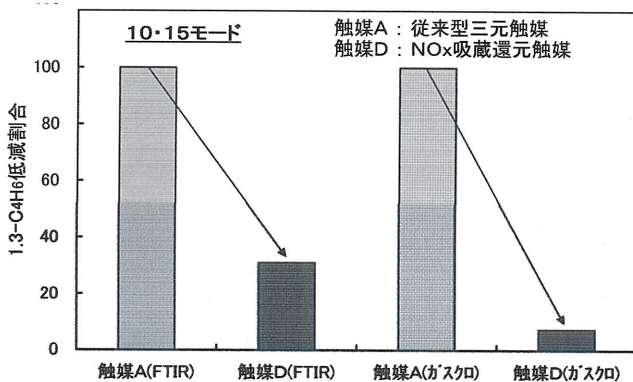


図10 NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒の1,3-ブタジエン低減能力 (FTIR分析とガスクロマトグラフ分析による結果比較)

た結果である。図9より、ガスクロマトグラフによる分析結果においても、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒の高いベンゼン浄化性能が実証されている。図10では、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒通過後の1,3-ブタジエンの低減割合に関して、FTIRよりもガスクロマトグラフによる分析結果の方がより高い結果を示した。

以上より、供試触媒の中では、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒(主に吸蔵物質としてBaを含む)が、ベンゼン及び1,3-ブタジエンの低減に最も効果的な触媒であることがわかった。

### 3.3. 温暖化物質の亜酸化窒素及びメタンの排出

これまでの試験結果から、ベンゼン及び1,3-ブタジエンの分解浄化には、供試触媒の中では特にNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒が有効であることがわかった。しかし、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒は、加速領域等でA/Fがリッチになったときに地球温暖化物質である亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)を触媒内で生成する可能性がある。図11は、10・15モード運転時において、各供試触媒通過後の排ガス中の亜酸化窒素の排出量の累積変化を、触媒前のガスの累積量と比較して示したものである。同図より、各触媒ともに、エンジン後の排出ガス(触媒通過前ガス)の累積量よりも増加しており、モード運転時の加速領域においてその傾向が顕著なことから、触媒内での反応により亜酸化窒素が生成されていることがわかる。

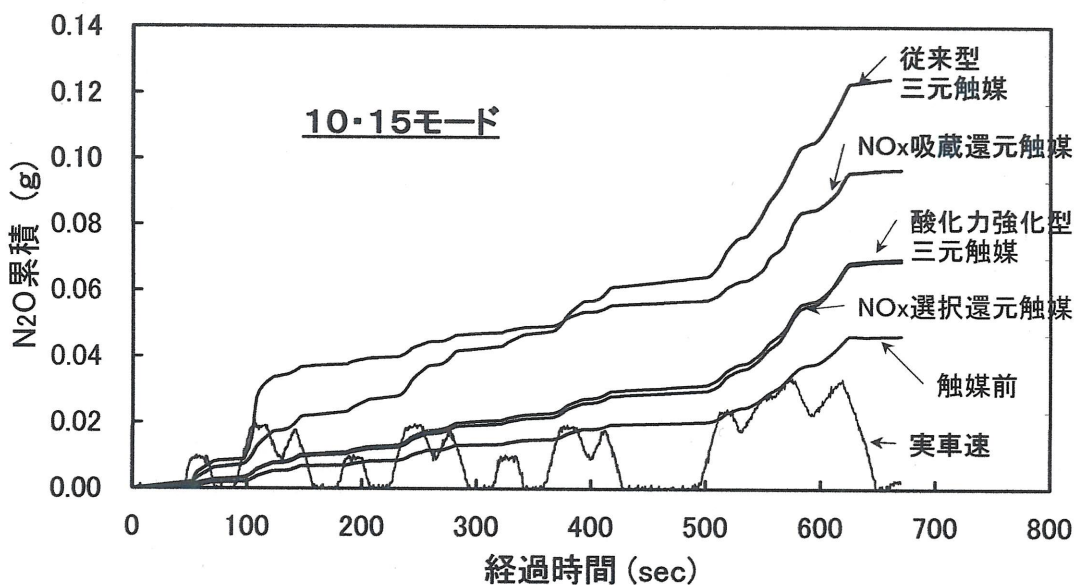


図11 10・15モード運転時の触媒前と各触媒通過後の亜酸化窒素排出量の累積変化 (FTIR分析結果)

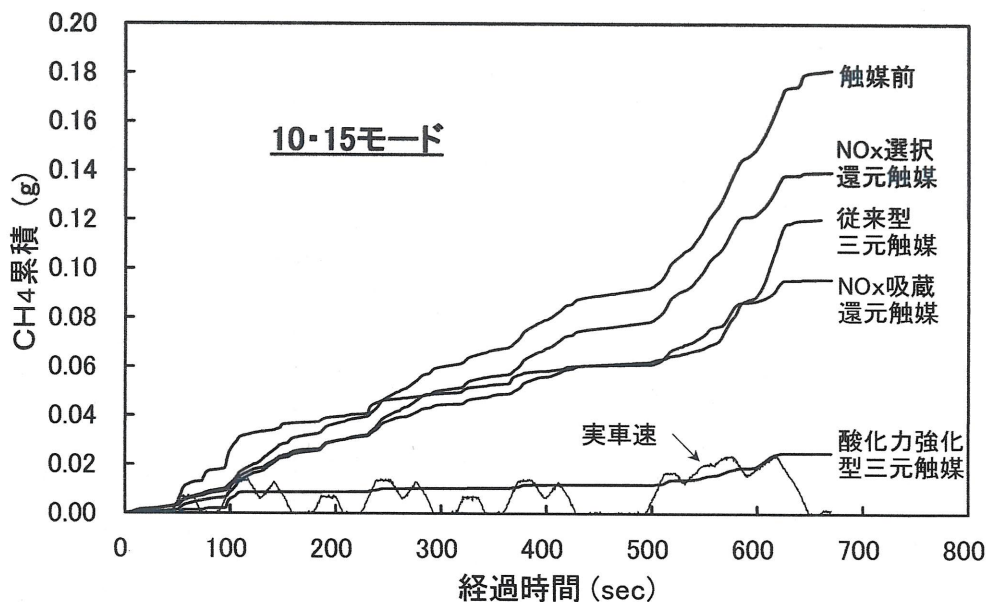


図12 10・15モード運転時の触媒前と各触媒通過後のメタン排出量の累積変化 (FTIR分析結果)

また、その生成量は、特にNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒で大きく、触媒前に比べてほぼ倍増する結果となった。ただし、亜酸化窒素の生成傾向は、従来型三元触媒の方がさらに多かった。

もうひとつの地球温暖化物質であるメタン(CH<sub>4</sub>)についても同様に測定した。図12は、各供試触媒について10・15モード運転を行ったときのメタンの排出量の累積変化を示している。同図より、酸化力強化型三元触媒は、メタンの浄化性能が、群を抜いて高いことがわかった。一方、ベンゼンの浄化性能が最も高かったNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒は、メタンのトータル低減率は50%程度であり、従来型三元触媒よりややよい程度であった。

#### 4. まとめ

空燃比ストイキ制御型ガソリンエンジンにおいて、発ガン性物質であるベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)及び1,3-ブタジエン(1,3-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)の排出を抑制するために、排気管上流に2次空気を導入する方法や、両物質を効果的に抑制する触媒の探索を行った。その結果、以下の点が明らかとなった。

(1) エンジン始動直後のハイアイドル時に、排気管内へ2次空気を導入して、1,3-ブタジエン及びベンゼンの低減効果を調査した。その結果、1,3-ブタジエンには有効であるが、ベンゼンには効果がないことがわかった。これは、エンジン始動直後、排出ガスの空燃比をリーン状

態にすることにより、排気管内で1,3-ブタジエンの低温酸化による分解反応が活性化したためであると推測された。ベンゼンに効果がないのは、同物質が化学的に安定した物質であるために分解反応が起こりにくいことが原因であると考えられる。

(2) 10・15モード運転時に、ベンゼンの低減効果が最も高かったのは、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒であり、従来型三元触媒の約2倍の低減効果が得られた。続いて、酸化力強化型三元触媒が高い低減率を示した。1,3-ブタジエンの低減効果は、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒を筆頭に、いずれの触媒も極めて高かった。

(3) NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒では、加速運転時に、地球温暖化物質である亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)が触媒内で生成される傾向が見られた。

(4) メタン(CH<sub>4</sub>)に関しては、酸化力強化型三元触媒の浄化性能が群を抜いて高いことがわかった。一方、ベンゼンの浄化性能が最も高かったNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒では、10・15モード運転時におけるメタンのトータル浄化率は50%程度であり、従来型三元触媒よりややよい程度であった。

#### 5. 参考文献

- (1) 杉浦：触媒, vol. 45, No. 4 (2003), p. 301-303
- (2) 加藤 他：自動車技術会学術講演会前刷集, 9537844, p. 20-26