

# 三元触媒の劣化に伴う自動車排出ガス中の揮発性有機化合物の排出特性

2019 年 3 月修了予定 環境システム学専攻 47-176669 小林 修

指導教員：戸野倉 賢一 教授

キーワード：揮発性有機化合物、自動車排出ガス計測、三元触媒

## 1. 緒言

大気中に排出された揮発性有機化合物(VOC)はそれ自体が人間の健康に悪影響を及ぼすだけでなく、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )とともに紫外線による光化学反応によってオゾンを生じさせる。オゾンは人体に有害であるだけでなく農作物にも悪影響を及ぼす。大気オゾンの生成反応機構は複雑であり、大気オゾン濃度の低減策を考える上でオゾン生成の前駆物質である VOC のより詳細な排出実態の解明が求められる。VOC の人為的発生源の中で重要なものの一つとして自動車排出ガスが挙げられる。自動車由来の VOC 排出量の試算は調査によって異なるが、人為的な VOC 排出のうち 22%を占めるという報告もある[1]。

内燃機関を動力源とする自動車は、ガソリン又は軽油等の炭化水素(HC)を燃焼させることにより動力を得て走行しているが、その際に種々の燃焼生成物や未燃の HC が VOC として大気中に排出される。日本では自動車から排出される全炭化水素量(THC)に対して規制が設けられており、各自動車メーカーは HC の排出量を削減するために対策を講じている。その対策法の一つが三元触媒と呼ばれる浄化装置であり、ガソリン車に搭載されている。三元触媒は HC を酸化して二酸化炭素と水に、一酸化炭素を酸化して二酸化炭素に、 $\text{NO}_x$ を還元して窒素にすることで排出ガスを浄化する役割を担っているが、長期間使用すると劣化し浄化機能が低下することが知られている。また三元触媒の活性化は温度に依存するため、エンジンが始動し排出ガスにより触媒が高温になるまでの間は浄化効率が低く、多くの VOC を排出してしまう。このような状態での始動のことをコールドスタート(冷機始動)という。

VOC は種によって大気酸化能が異なる。例えばアルカンは反応性が比較的低く、不飽和結合を有するアルケンや芳香族化合物は高い。それゆえ個々の VOC 化合物によって単位増加量あたりの最大オゾン生成量を意味する最大オゾン生成能(MIR)が異なるが、従来の研究では THC の総排出量に関する議論にとどまり、VOC 各成分の排出量変化についての議論は多くなく、また走行中の VOC 排出量の経時変化についてはあまりデータが集められていない。

## 2. 研究目的

本研究では、自動車全体の所有割合が約 8 割を占めるガソリン車に着目し[2]、その排出ガス中の VOC の排出動態を調べ、三元触媒の劣化に伴う VOC 排出特性の変化を明らかにし、それに伴う環境への影響を評価することを目的とする。

## 3. 研究・実験手法

東京都環境科学研究所においてシャシダイナモメータとよばれる実走行試験用施設で、普通自動車(ガソリン車)1 車種を試験対象車とし、実走行パターンとして JC08 モードを用い、冷

機始動と暖機始動(始動前に 20 分間の定速運転を行い、三元触媒を温めた条件)の 2 条件で排出ガスの測定を行った。飛行時間型質量分析装置(TOF-MS)[3]を用いて各 VOC の経時変化測定を、ガスクロマトグラフィー質量分析装置(GC/MS)を用いて各 VOC の排出係数(単位走行距離当たりの排出量)の算出を、水素炎イオン化法(FID)を用いて THC の経時変化測定を行った。新品の三元触媒を取り付けた場合、使用過程の三元触媒(使用年数 12 年、総走行距離 102,000 km)の場合、および三元触媒無しの場合の計 3 条件下で実験を行い、その結果の比較を行った。各 VOC の排出係数にそれぞれの最大オゾン生成能(MIR)を掛け合わせ、オゾン生成への寄与にどのように影響を及ぼすかについて検討を行った。

#### 4. 結果と考察

JC08 モードの試験モードパターンと TOF-MS による計測結果を図 1 および図 2 に示す。なお、シグナルノイズ比(S/N)が 2 となるものを検出下限とした。冷機始動直後 0~150 秒の時間において多くの VOC が排出されていることが確認された。

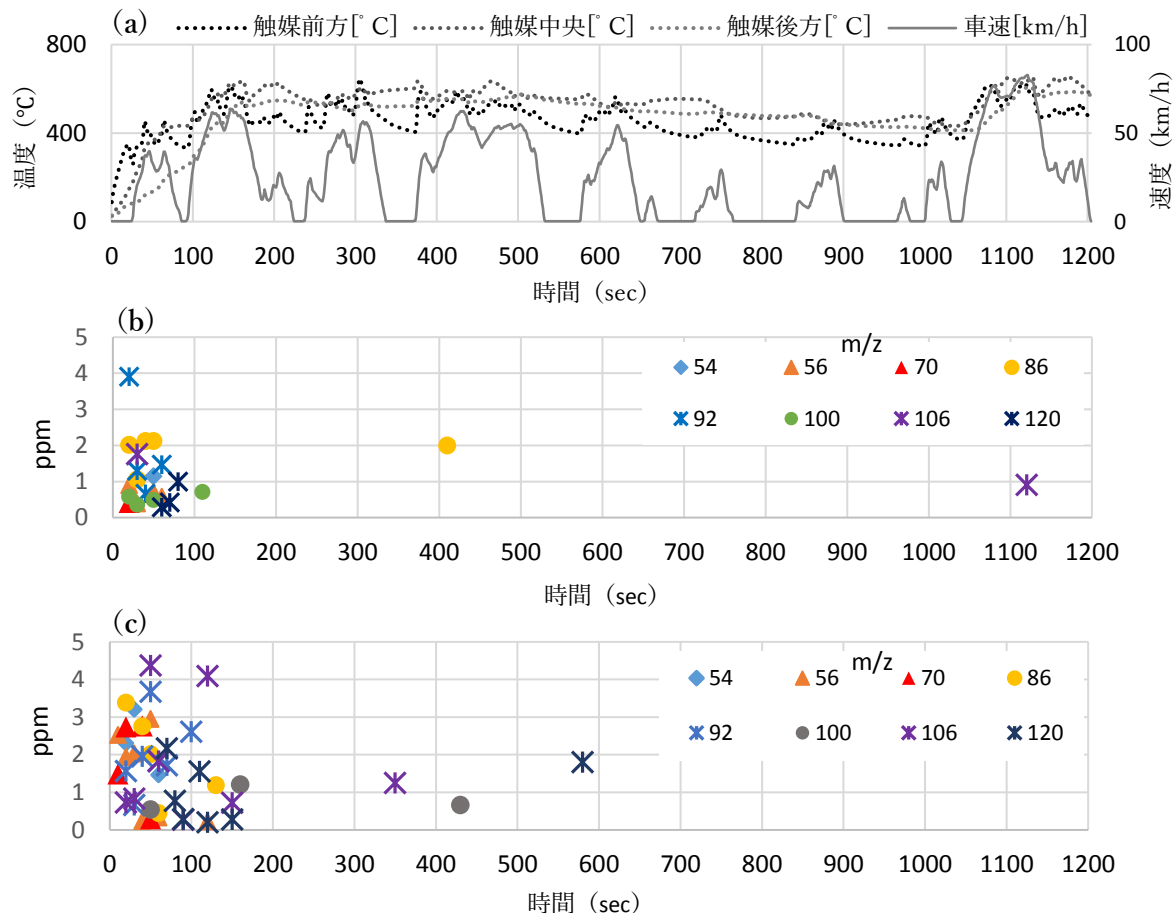


図 1 JC08 モード（冷機始動）における

- (a) 車速と触媒温度の経時変化, (b) 新品の三元触媒を用いた際の VOC 濃度の経時変化,  
(c) 使用過程の三元触媒を用いた際の VOC 濃度の経時変化

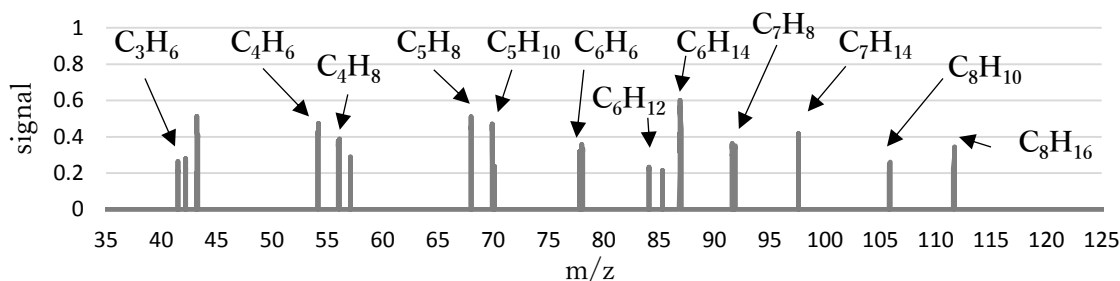


図 2 使用過程の三元触媒を用いた試験(JC08(冷機始動))での  
始動から 60 秒後の飛行時間スペクトル

TOF-MS で検出された VOC を化合物群ごとに集計し、まとめたものを図 3 に示す。図 3(b)において芳香族がアルカンやアルケンに対して数十秒遅れて排出されていることが確認された。冷機始動のため、沸点の高い芳香族が冷えた触媒と接触して冷却され凝縮し触媒上に吸着し、触媒温度の上昇とともに再度蒸発して排出ガスとして放出されるまでに時間を要したことが原因であると考えられる[4]。新品の三元触媒の場合は触媒温度が早く上昇したため芳香族の排出の遅れは使用過程の触媒の場合ほど明確には確認されなかった。

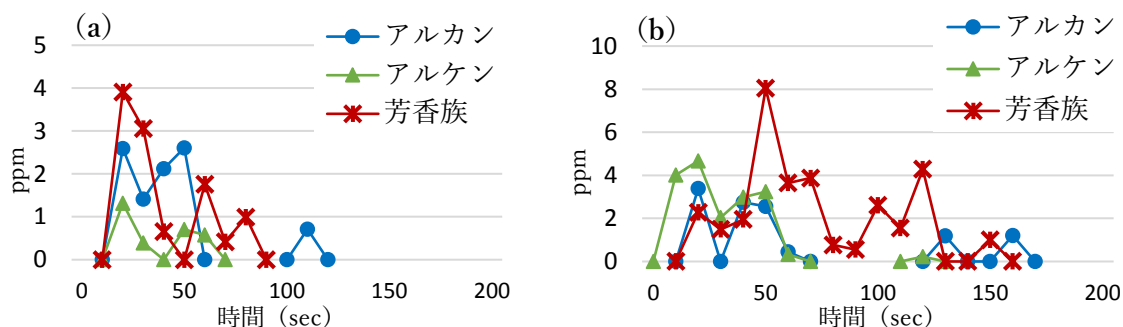


図 3 各 VOC 化合物群の濃度の経時変化 (a) 新品の三元触媒, (b) 使用過程の三元触媒

VOC 化合物群ごとの総排出係数とオゾン生成量の総量をグラフにしたものを図 4 に示す。

冷機始動時、VOC の総排出係数は新品に比べて使用過程の三元触媒を用いた場合の方が 1.5 倍多かったが、最大オゾン生成量は 2.0 倍多く、触媒の劣化に伴う排出量の増加より高い割合でオゾン生成への寄与が大きくなることが示唆された。アルケンや芳香族はアルカンと比べてオゾン生成能が高いものが多く、三元触媒が使用過程の場合と新品の場合の間でそのアルケンや芳香族の排出量変化が大きかったことが影響していると考えられる。冷機状態下では三元触媒が十分に機能しないため、VOC の中で比較的酸化されやすい、すなわち浄化されやすいアルケンと芳香族において三元触媒の使用過程/新品で排出量に大きく差が出たと考えられる[5]。一方、暖機始動時では三元触媒の使用過程/新品で VOC の総排出係数と総オゾン生成量の変化量に大きな差は見られなかった。暖機状態下では三元触媒が十分に機能を発揮するため、アルカン、アルケン、芳香族それぞれの排出係数が触媒の新旧間で同様の変化を示したと思われる。

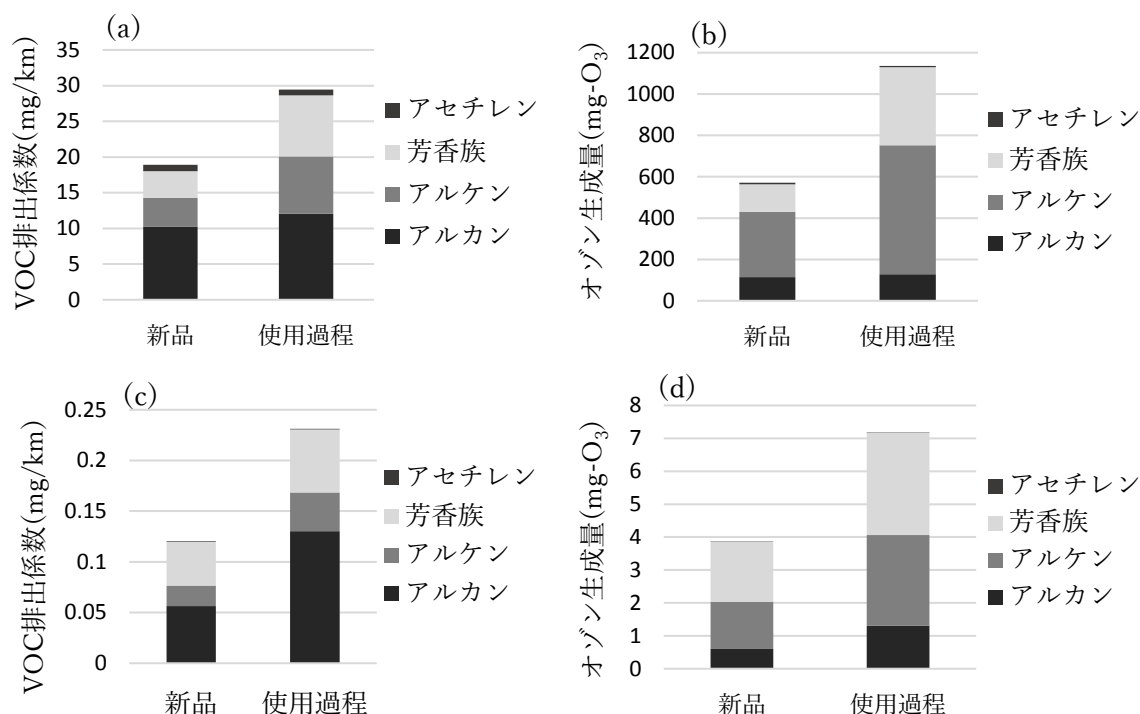


図 4 各 VOC 化合物群の総排出係数と最大オゾン生成量

(a) JC08 冷機始動での VOC 排出係数, (b) JC08 冷機始動での最大オゾン生成量

(c) JC08 暖機始動での VOC 排出係数, (d) JC08 暖機始動での最大オゾン生成量

## 5. まとめ

ガソリン車の排出ガスに含まれる VOC の排出量を測定し、三元触媒が劣化することに伴って排出特性がどのように変化するかを明らかにした。また、TOF-MS を用いて冷機始動時の排出ガス中の VOC の経時計測を行い、芳香族がアルカン・アルケンより数十秒遅れて排出される事象を確認した。冷機始動の際、三元触媒の劣化に伴い、VOC の総排出量の増加率よりも高い割合で最大オゾン生成量が増加した。自動車排出ガスによる大気環境問題を議論するうえでは、三元触媒劣化の影響を考慮し、VOC の成分ごと排出特性の理解を深めていく必要があると考える。

### 参考文献

- [1] 国立環境研究所, “都市域における VOC の動態解明と大気質に及ぼす影響評価に関する研究”. (2001)(2019 年 1 月 22 日アクセス) <https://www.nies.go.jp/kanko/tokubetu/pdf/sr42.pdf>
- [2] 国土交通省 九州運輸局, 燃料別等自動車保有台数 (平成 30 年 11 月分), <http://www.tb.mlit.go.jp/kyushu/content/nennryoubetu3011.pdf> (2019 年 1 月 22 日アクセス)
- [3] K. Tonokura, N. Kanno, Y. Yamamoto, H. Yamada, Development of a compact laser-based single photon ionization time-of-flight mass spectrometer, International Journal of Mass Spectrometry 290(2010) 9-13
- [4] T. Baroth, A. Drochner, H. Vogel, M. Votsmeier, Effect of Diverse Hydrocarbons on the Cold Start Behavior of Three-way Catalysts. Top Catal 60(2017) 278-282
- [5] SB. Kang, SB. Nam, BK. Cho, I-S. Nam, CH. Kim, SH. Oh, Effect of speciated HCs on the performance of modern commercial TWCs. Catalysis Today 231(2014) 3-14