

自動車排気ガス中の炭化水素組成

菅 邦子 渡辺 武春 大平 俊男

1. はじめに

近年都市およびその周辺地域で頻発している光化学スモッグの原因物質として、自動車排気ガス中に含まれる炭化水素は注目を集めている。

個々の炭化水素は光化学反応性¹⁾が異なるので、それらの排気ガス中における組成および排出量を把握することは、自動車排気ガスに含まれる炭化水素の光化学スモッグへの影響に関する基礎資料として重要である。

今まで種々のエンジン条件および燃料組成と個々の炭化水素の排出量の関連について斎藤²⁾、八巻³⁾らにより多くの研究がなされ、キャピラリーカラム使用の詳しい自動車排気ガス中の炭化水素分析結果は、Dimitriadis⁴⁾、八巻⁵⁾らにより報告されている。しかし、車速をパラメーターとする実走行条件および燃料を変えた際の排気ガス中の炭化水素に関する詳しい分析例は数少ない。

本報告では、走行条件を変化させた場合ならびに2種の燃料(加鉛、無鉛ガソリン)使用時における排気ガスの炭化水素分析結果について述べる。炭化水素を炭素数別および飽和、不飽和、芳香族の3種のタイプ別に分類し、それらの炭化水素組成と走行条件および燃料の関係を検討した。さらに光化学反応性の高いプロピレン、イソブチレン等の不飽和炭化水素ならびにPANなどの有機過酸化物の生成に関与する1-ブテン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンに着目し、それらの炭化水素の排出量に及ぼす走行条件の影響についても検討を加えた。

2. 実験方法

(1) 実験車および使用燃料

小型4サイクル4シリンダーガソリンエンジンの、総排気量約1600ccのA、B2台を本実験に使用した。A車は総走行距離約3万kmで、燃料は市販レギュラーガソリンを使用した。また、B車は実験用に調査した無鉛ガソリンのみを用いた総走行距離約2万kmの車で、本実験では無鉛ガソリンと市販レギュラーガソリンの2種類を使用

表1 燃料性状

項目	種類	加鉛	無鉛
比重 (15/4°C)		0.7489	0.7512
反応		中性	中性
蒸気圧(37.8°C)kg/cm ²		0.52	0.50
アルキル鉛 ml/l		0.07	0.01以下
オクタン価(リサーチ法)		91	90
分留性状 °C			
初留点		36	36
10%留出温度		57	55
30%		78	71
50%		102	96
70%		128	129
90%		156	156
95%		166	168
終点		186	197
組成分析			
{ 飽和分(vol%) { 不飽和分(") { 芳香族分(")		58.7	57.8
		6.6	0.2
		34.7	42.0

した。なお燃料性状を表1に示す。

(2) 排気ガスのサンプリング方法

自動車排気ガスは、実験車をシャーンダイナモメーター上で十分暖機運転したのち、アイドリング時にCOが2.5から3.5%範囲内になるように調整後、CVS装置⁶⁾でバッグサンプリングを行った。シャーンダイナモメーターの諸元は表2のとおりである。

サンプリング時間は、10モードおよび当研究所作成の8モードで3サイクル、アイドリングで10分間、20、40、60および80km/hの定速で5分間、加速および減速で14秒間ずつ15回の合計3分30秒間である。なお加減速は、0 km/h と 40km/h の間を0.08g (g:重力加速度) の

表 2 シャーシダイナモメータの主要諸元

型 式	クレイトン B 8 CP200 S 型
対 象 車	
試験対象車	前輪および後輪駆軸の車輛
許容軸重	300kg
車輛総重量	750~3,750kg
装置の主要諸元	
ドラム配列	2×2 2軸式
ドラム寸法	径 220mm
ドラム軸間距離	440mm
最高試験速度	120km/h
リ タ ー グ	
動力吸取方式	水制動力計(ターボクロスシステム)
最大吸取馬力	200ps

加速度および減速度で走行させたものである。

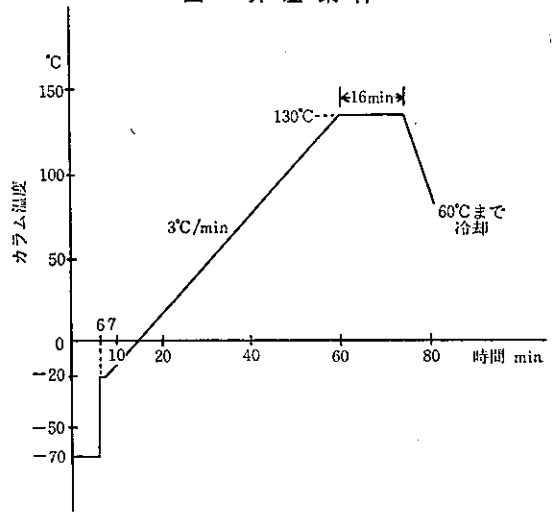
(3) 分析方法

排気ガスは、サンプリングバッグをガスサンプラーに接続して試料を導入後、炭素数 C₂ 以下の分析は常温にてパッドカラムを使用し、C₃ 以上の分析は液体窒素で-70℃に冷却したキャピラリーカラムを昇温して行った。詳細な使用条件および昇温条件は、表3と図1のとおりである。各ピークは内部標準法および文献^{(4),(7),(8),(9)}

表 3 ガスクロマトグラフの使用条件

装 置 名	パーキンエルマー900型
検 出 器	FID
炭素数 2 以下	
カ ラ ム	3mmφ×1m ステンレス製
充 填 剤	ポラパック Q:T(1:1) 80~100メッシュ
カラム温度	常温
キャリアガス	N ₂ 80ml/min
試 料 量	2.24ml
炭素数 3 以上	
カ ラ ム	キャピラリー-0.01inch×300ft ステンレス
充 填 剤	シリコン DC200
カラム温度	昇温、図1 参照
キャリアガス	He 5ml/min
試 料 量	5.27ml

図 1 昇 温 条 件



から同定し、空気バランスの標準メタンおよびノルマルヘキサンガスを用いて定量した。感度補正は行わなかった。

使用燃料は、マイクロシリンジで 1.5μl をスプリッター付き注入口 (スプリット比 170/1) より -20℃ に冷却したキャピラリーカラムに注入し、排気ガスに準じて昇温分析を行った。

3. 結果および考察

炭化水素のガスクロマトグラフ分析を行った際の CO₂、NO_x および THC の排出重量を表 4、5 に示す。

(1) 走行条件による排気ガス中の炭化水素組成

a) タイプ別炭化水素組成

各走行条件における 3 種のタイプ別炭化水素組成を図 2 に示す。排気ガス中の炭化水素の占める割合は、重量表示より化学反応を考える際便利なモル数表示を使用した。(注: アセチレンは不飽和炭化水素に種別した)

定速走行における飽和および芳香族炭化水素は、車速の増加に伴い減少傾向を示した。しかし不飽和炭化水素については、車速が 20, 40, 60 および 80km/h と高速になるにつれ、それぞれ 33.6, 48.8, 49.3 および 53.7 mol % と増加傾向が見られた。減速走行では他の走行条件と比較し、芳香族炭化水素が 56.7 mol % と大きな割合を占める特異な組成であった。

b) 炭素数別炭化水素組成

図 3 に、各走行条件における炭素数別炭化水素組成を

表 4 走行条件別排出重量

走行条件	CO(g/km)	NO _x (g/km)	HC(g/km)
10モード	16.97	2.10	2.74
8モード	16.02	1.76	3.66
アイドリング	80.71	0.01	0.63
20km/h	16.11	0.94	2.03
40km/h	1.90	2.30	1.13
60km/h	3.40	3.34	1.20
80km/h	3.74	3.97	0.96
加速	16.54	1.43	3.56
減速	29.95	0.26	0.57

- 注 1) アイドリング, 加・減速時: g/min
 2) 加・減速: 0~40km/h
 3) 測定車: A

示す。減速走行を除く各走行条件で C₁ から C₃ の炭化水素が 50mol% であり, さらにその 2/3 以上の大きな割合を C₂ 化合物が占めていることは注目される。定速走行では車速が高速になるにつれ C₁ から C₃ の炭化水素の割合が増加傾向を示し, 逆に C₇ 以上の炭化水素は減少している。さらに 80km/h では C₉ 以上の炭化水素は, 痕跡程度しか存在していない。また減速走行で C₇ 以上の炭化水素が 60mol% を占めること, モード運転では定速走行と比較し C₇ 以上の炭化水素の割合が大きいこと等の特徴が見られた。

表 5 燃料・走行条件別排出重量

走行条件	燃料別	CO(g/km)	NO _x (g/km)	HC(g/km)
10モード	1	19.06	2.21	3.26
	2	15.11	1.99	2.69
20km/h	1	22.86	0.33	1.87
	2	11.93	0.33	1.24
40km/h	1	4.71	0.77	1.27
	2	3.72	1.75	0.70
80km/h	1	2.05	2.92	0.42
	2	1.42	2.52	0.29

- 注 1) 燃料 1: 加鉛ガソリン, 燃料 2: 無鉛ガソリン
 2) 測定車: B

図 2 走行条件によるタイプ別炭化水素組成

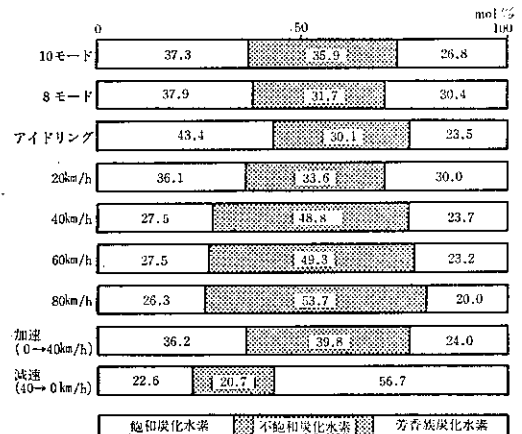
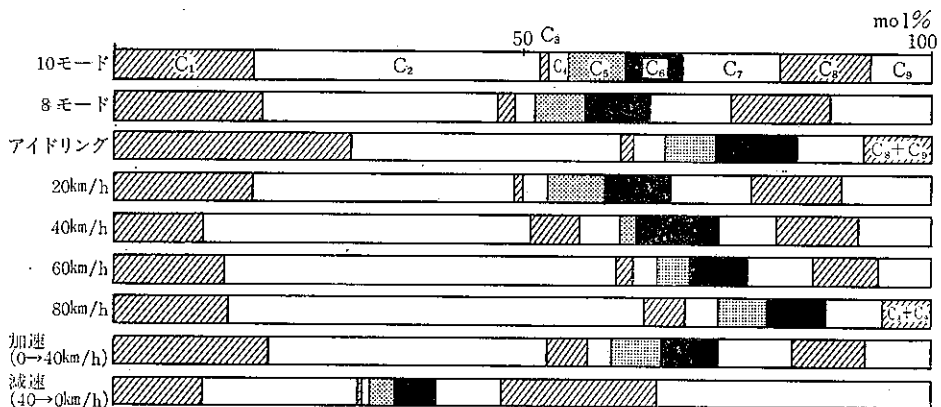


図 3 走行条件による炭素数別炭化水素組成



上述の結果から定速走行では、走行条件により排気ガス中の炭化水素組成は大きく影響されることが明らかになった。

(2) 加鉛および無鉛ガソリンによる炭化水素組成

図4に、加鉛および無鉛ガソリン使用時におけるタイプ別炭化水素組成を示す。加鉛および無鉛ガソリン中の不飽和炭化水素が15.7mol%および痕跡程度であるのに対し、排気ガスでは、33.0から69.5mol%と大きな割合で排出されている。上記の燃料組成の影響は、20および80km/h定速での排気ガスに若干見られるが、量的な対応は認められない。40km/hでは燃料組成とは逆に、無鉛ガソリンを使用した際の排気ガスが不飽和炭化水素の割合は大きく、燃料組成の影響は認められなかった。

c) 炭素数別炭化水素組成

加鉛および無鉛ガソリン使用時における炭素数別炭化

図4 燃料によるタイプ別炭化水素組成

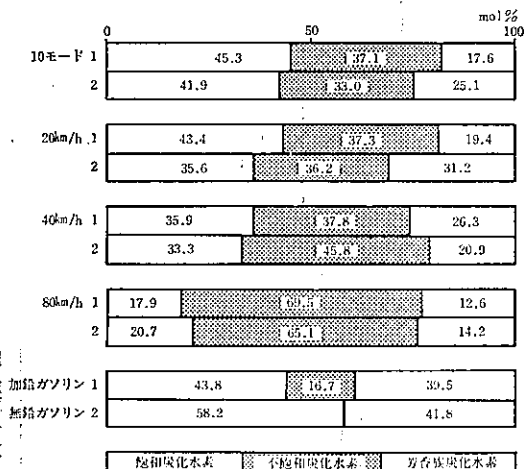
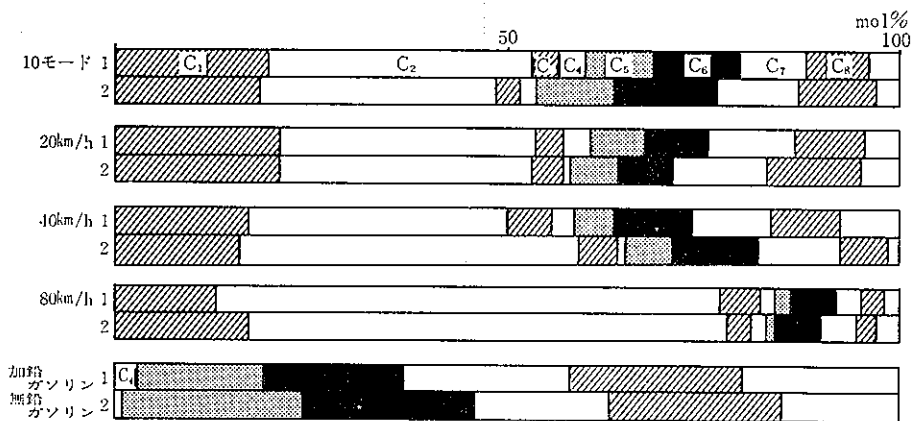


図5 燃料による炭素数別炭化水素組成



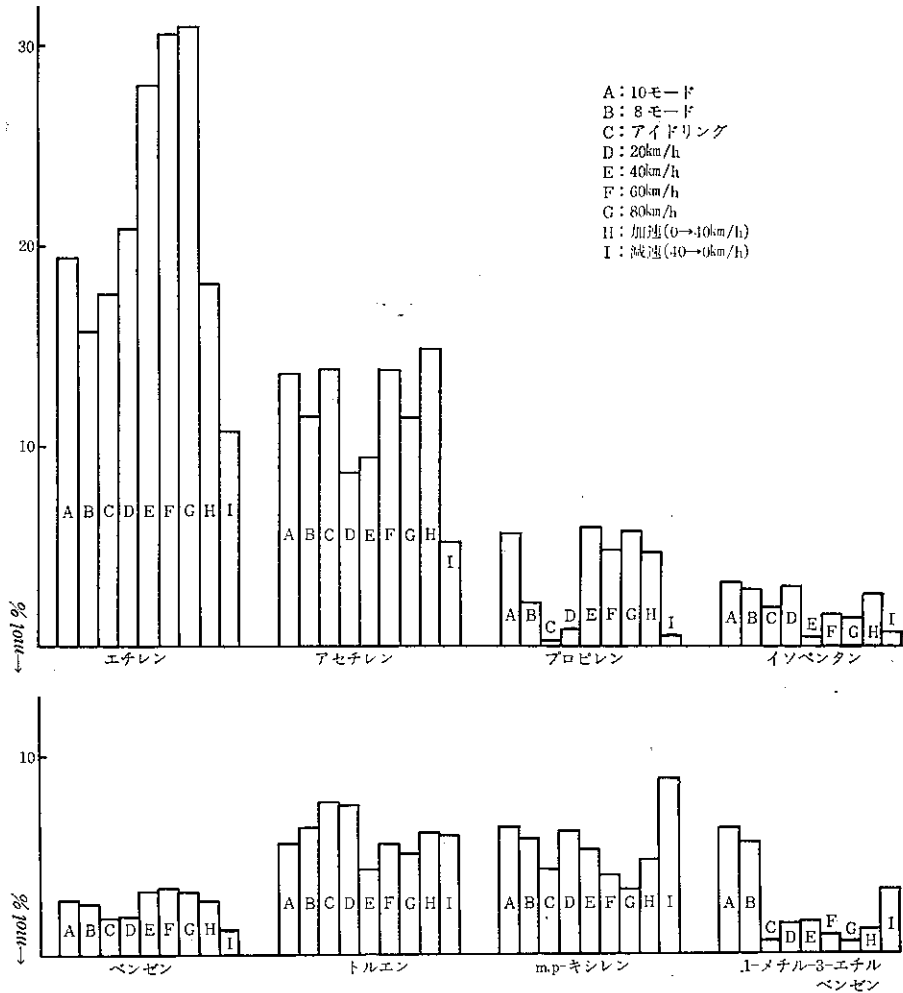
水素組成を図5に示す。いずれの走行条件においても、燃料組成とは非常に異なった排気ガス組成を示している。すなわち、C₁からC₃の炭化水素は燃料中にほとんど含まれていないのに対し、排気ガス中の炭化水素では50mol%以上を占め、80km/hでは77mol%にも達している。また燃料中で約65mol%を占めるC₇以上の炭化水素は、排気ガス中で35mol%以下となっている。

以上C₁からC₃の炭化水素およびオレフィンの排出挙動より、本実験程度の燃料組成の差異では、排気ガス中の炭化水素組成にはあまり影響を与えず、走行条件の方がより大きく寄与していることがわかった。

(3) 走行条件による個々の炭化水素組成と排出モル数重量規制に伴い全炭化水素の排出量は、単位走行距離あたりの重量 (g/km) で表示されているが、個々の炭化水素については、化学反応を考慮するうえでモル数表示が便利である。そこで単位走行距離あたりのモル数 (mol/km) を採用し、表6に各炭化水素の排出量を示した。また代表的な炭化水素の排気ガス中での割合を図6にmol%表示で示した。

エチレンは定速走行において、車速が高速度化するにつれ排気ガス中の割合が急激な増加を示すのに対し、同様にC₂の不飽和化合物であるアセチレンは、緩やかな増

図6 走行条件による炭化水素組成 (mol %)



加であるなどの相違が認められる。またトルエンは40 km/hで最小の割合を示す排出挙動であるのに対し、m・p-キシレンでは、20km/hで最大の割合をとり他の定速走行ではほぼ同一の割合を示す等、芳香族炭化水素内でも異なる排出挙動が見られた。一方、イソペンタン等のC₅、C₆の飽和炭化水素および1-メチル-3-エチルベンゼンなどのC₉以上の芳香族炭化水素では、これらに代表される類似の排出挙動を示している。

表6より、エチレンおよびアセチレンの定速走行における排出挙動が同一でないことおよび加速走行でアセチレンの排出量がかかなり多いこと、またプロピレン、1-ブテンおよび2-ブテンが高速走行や加速走行で排出量が急

激に増加している等、不飽和炭化水素内でも異なる排出挙動が認められた。トルエンおよびm・p-キシレンは20km/hでは約 20×10^{-4} mol/kmと大量に排出され、他の定速走行ではその1/2程度の排出量である。だがベンゼンは車速によらずほぼ一定の排出量を示し、芳香族炭化水素については、走行条件により個々の炭化水素の排出挙動に若干の違いが見られた。

以上より排出モル数の多いC₂の不飽和炭化水素、光化学反応性の高いC₃、C₄の不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエンおよびm・p-キシレンについて、走行条件による排出モル数を求めた本報告は、光化学スモッグ対策の基礎資料の一つとなろう。

表 6 走行条件による炭化水素の排出モル数

番号	炭化水素名	10モード	8モード	アイドリング	20 km/h	40km/h	60km/h	80km/h	加速 0→40km/h	減速 40→0 km/h
1	メタン	81.62	108.08	15.05	55.68	21.50	31.97	27.88	160.82	22.25
2	エチレン	91.37	93.21	9.03	69.57	55.73	72.34	60.13	153.54	21.70
3	エタン	8.62	8.31	0.65	7.69	5.83	9.25	5.24	13.54	1.88
4	アセチレン	64.09	68.04	7.08	28.90	18.71	32.61	22.22	125.22	15.75
5	プロピレン+プロパン	5.58	12.94	tr	2.62	11.68	4.79	11.05	39.79	0.97
6	イソブタン	1.01	1.19	0.09	0.93	0.47	0.32	0.88	1.67	0.24
7	1-ブテン	3.63	6.22	0.20	5.94	5.81	4.11	5.07	8.92	0.73
8	n-ブタン	5.60	6.64	0.60	3.40	3.01	0.97	1.33	9.50	1.21
9	trans-2-ブテン	0.78	0.90	tr	0.36	0.59	0.32	1.08	1.06	0.27
10	cis-2-ブテン	0.73	0.60	tr	0.37	0.47	0.32	0.48	0.67	0.30
11	?									
12	3-メチル-1-ブテン	0.30	0.34	0.02	0.24	0.30	0.18	0.22	0.61	0.18
13	イソペンタン	15.15	6.21	0.96	9.88	0.73	3.73	2.7	21.85	1.34
14	?									
15	1-ペンテン	0.31	0.53	0.02	0.67	0.44	0.24	0.13	0.79	0.15
16	2-メチル-1-ブテン	0.30	0.70	0.03	0.39	0.60	0.27	0.20	1.06	0.24
17	n-ペンタン	10.49	14.68	0.81	8.27	0.36	3.50	2.12	19.94	2.34
18	2-メチル-1,3-ブタジエン		0.39		0.56	0.09		0.21		1.21
19	trans-2-ペンテン	0.27	0.49	tr	0.56	0.32	0.21	0.58	0.70	0.15
20	?									
21	cis-2-ペンテン	0.08	0.25	0.04	0.05	0.17	0.07	0.30	0.30	0.06
22	2-メチル-2-ブテン	0.76	1.13	0.07	0.74	0.53	0.31	0.58	1.06	0.39
23	?									
24	2,2-ジメチルブタン	0.67	0.83	0.06	0.37	0.34	0.18	0.34	0.15	0.30
25	?									

表 6 (つづき)

番号	炭 化 水 素 名	10モード	8モード	アイドリング	20km/h	40km/h	60km/h	80km/h	加 速 0→40km/h	減 速 40→0 km/h
26	シクロペンテン	tr	0.15	tr	0.06	0.20	0.10	0.14	0.15	tr
27	3-メチル-1-ペンテン	0.06	0.12	tr	0.10	0.05	0.03	0.04	0.21	tr
	4-メチル-1-ペンテン									
28	シクロペンタン	0.49	0.84	0.06	0.49	0.21	0.13	0.31	1.09	0.27
29	2,3-ジメチルブタン	1.10	1.20	0.09	0.91	0.43	0.08	0.34	2.00	0.49
30	?									
31	2-メチルペンタン	4.17	8.03	0.52	4.71	3.36	1.46	1.14	10.47	1.34
32	?									
33	?									
34	3-メチルペンタン	3.26	6.31	0.42	3.55	2.31	1.14	0.87	7.41	0.94
35	2-メチル-1-ペンテン	0.33	0.38	tr	0.39	0.35	0.23	0.33	0.82	0.24
	1-ヘキセン									
36	2-エチル-1-ブテン									
37	n-ヘキサン	7.01	10.90	0.61	5.97	3.68	2.11	1.38	12.53	1.31
38	trans-3-ヘキセン	0.06	0.09	tr	tr	0.12	tr	tr	tr	tr
39	trans-2-ヘキセン	tr	0.26			0.05	0.06	0.22	0.09	
40	2-メチル-2-ペンテン	0.25	0.56	0.10	0.53	0.16	0.02	0.04	0.24	tr
41	cis-3-ヘキセン						0.06	0.20		
42	cis-2-ヘキセン	0.08	0.20	tr	0.04	0.04	0.02	0.02	0.30	0.30
43	?									
44	3-メチル-trans-2-ペンテン	tr	tr	tr	0.06	0.33	0.02	0.03	tr	tr
	3-メチル-cis-2-ペンテン									
45	メチルシクロペンタン	2.10	2.81	0.24	1.53	1.32	0.75	0.43	3.28	0.55
46	2,4-ジメチルペンタン	0.56	0.76	0.06	0.34	0.30	0.14	0.23	0.97	0.30
47	2,2,3-トリメチルブタン									

表 6 (つづき)

48	3,3-ジメチルペンタン	0.16	0.27	0.02	0.14	0.12	0.11	tr	—	0.09
49	?									
50	ベンゼン	12.75	15.05	0.94	6.43	6.27	7.70	6.21	22.94	3.52
51	?									
52	シクロヘキサン	0.44	0.66	0.05	0.61	0.39	0.94	0.46	2.00	0.52
53	} C ₇ パラフィン									
56										
57	2-メチルヘキサン	7.39	6.74	0.33	3.25	1.25	1.71	0.69	8.29	1.03
	2,3-ジメチルペンタン									
58	シクロヘキセン	tr	tr	—	tr	tr	tr	—	tr	—
59	3-メチルヘキサン	5.45	5.27	0.30	2.58	1.31	1.37	0.67	6.19	0.79
60	1-cis-3-ジメチルシクロペンタン	0.38	0.51	0.03	0.27	0.24	0.12	0.30	0.64	0.21
61	1-trans-3-ジメチルシクロペンタン	0.34	0.31	0.04	0.27	0.22	0.10	0.27	0.55	0.18
62	2,2,4-トリメチルペンタン	0.78	0.99	0.08	0.50	0.35	0.21	0.35	1.31	0.39
63	?パラフィン									
64	1-ヘプテン	0.15	0.15	tr	0.19	0.07	0.06	0.31	0.24	0.03
65	?									
66	?									
67	trans-3-ヘプテン	0.06	0.09	0.03	0.14	tr	0.03	0.02	0.12	0.06
68	n-ヘプタン	7.28	4.45	0.47	2.27	1.49	1.20	0.72	6.98	1.27
69	?オレフィン									
70	?オレフィン									
71	?パラフィン									
72	?パラフィン									
73	?オレフィン									
74	1,3-ペンタジエン	tr	0.06	tr	0.05	0.05	0.03	0.10	0.09	0.03
75	メチルシクロヘキサン	1.59	1.36	0.13	0.99	0.68	0.40	0.29	2.61	1.03
76	?パラフィン									
77	?パラフィン									

表 6 (つづき)

番号	炭 化 水 素 名	10モード	8モード	アイドリング	20km/h	40km/h	60km/h	80km/h	加 速 0→40km/h	減 速 40→0 km/h
78	?									
79	? パラフィン								0.06	tr
80	2,4,4-トリメチル-2-ペンテン	0.04	0.03	tr	tr	tr	tr	tr	0.18	0.15
81	2,5-ジメチルヘキサン	0.34	0.33	0.05	0.23	0.20	0.07	0.18	0.45	0.15
82	2,4-ジメチルヘキサン	0.47	0.43	0.06	0.31	0.22	0.06	0.15	0.64	0.18
83	2,2,3-トリメチルペンタン	0.13	0.21	0.02	0.12	0.07	0.02	0.10	0.15	0.09
84	? パラフィン									
85	1-trans-2-cis-4-トリメチルシクロペンタン 4-メチルヘプタン	0.12	0.14	0.02	0.09	0.05	0.05	0.12	0.12	0.09
86	2,3,4-トリメチルペンタン	0.12	0.14	0.01	0.04	0.03	0.05	0.09	0.12	0.09
87	?									
88	トルエン	30.63	37.55	3.88	24.59	8.32	13.11	9.68	50.56	12.05
89	2,3-ジメチルヘキサン	0.22	0.44	0.02	0.23	0.14	0.14	0.25	0.36	0.18
90	2-メチルヘプタン	1.51	2.87	0.04	0.86	0.48	0.33	0.23	1.88	0.49
91	3,4-ジメチルヘキサン									
92	3-メチルヘプタン	0.75	2.51	0.02	0.31	0.23	0.29	0.19	0.91	0.18
93	?									
94	?									
95	2,2,5-トリメチルヘキサン	1.74	3.73	0.22	0.94	0.64	0.17	0.17	2.67	0.39
96	?									
97	1-cis-3-ジメチルシクロヘキサン	0.14		0.02	0.10	0.08	0.07	0.11	0.21	0.12
98	1-メチル-trans-3-エチルシクロペンタン		0.35		0.04	0.06	0.05	0.07		
99	2,2,4-トリメチルヘキサン	0.24		tr	0.05	0.07	0.07	0.12	0.12	0.15
100	1-trans-2-ジメチルシクロヘキサン	0.09	0.29	0.02	0.09	0.06	0.02	0.02	0.24	0.15
101	?									

表 6 (つづき)

番号	炭 化 水 素 名	10モード	8モード	アイドリング	20km/h	40km/h	60km/h	80km/h	加 速 0→40km/h	減 速 40→0 km/h
137	?									
138	n-ノナン	0.49	0.51	0.04	0.30	0.14	0.06	0.45	0.61	0.52
139	?									
140	?									
141	イソプロピルベンゼン	0.14	0.49	0.03	0.21	0.18	0.11	0.30	0.42	0.49
142	}									
145										
146	3,3,5-トリメチルヘプタン	0.08	0.11	0.02	0.05	0.04	0.05	0.14	0.15	0.18
147	?									
148	} 2,4,5-トリメチルヘプタン									
149		?	0.05	0.13	0.01	0.06	0.04	tr	0.18	0.09
150	?									
151	n-プロピルベンゼン	0.98	2.02	0.12	0.43	0.64	0.34	0.28	1.79	2.34
152	1-メチル-3-エチルベンゼン	5.42	9.03	0.52	4.84	3.20	2.11	1.23	9.86	6.43
153	1-メチル-4-エチルベンゼン	5.61	8.94	0.28	4.83	1.33	2.07	1.20	8.44	6.62
154	1,3,5-トリメチルベンゼン	4.43	8.64	0.35	4.52	0.96	2.09	1.20	7.44	6.43
155	?									
156	1-メチル-2-エチルベンゼン	2.88	4.87	0.17	2.58	0.82	0.97	0.74	4.80	3.58
157	3-メチルノナン	0.09	0.19	0.01	0.06	tr	tr	tr	0.24	0.27
158	t-ブチルベンゼン									
159	1,2,4-トリメチルベンゼン	11.91	24.60	1.05	12.10	5.09	5.71	3.29	19.24	19.27
160	イソブチルベンゼン									
161	1-メチル-3-イソプロピルベンゼン									
162	n-デカン	0.74	2.48	0.02	0.14	0.08	0.12	0.23	0.21	0.42

4. ま と め

車速をパラメーターとする種々の走行条件で、加鉛および無鉛ガソリンの2種の燃料を使用しシャーシダイナモ上で実験車を運転した。これらの運転条件における排気ガス中の飽和、不飽和、芳香族のタイプ別炭化水素組成、炭素数別炭化水素組成および各炭化水素の排出モル数について報告した。定速走行において車速の増加に伴いエチレンおよびアセチレンの割合が増加することから、走行条件により排気ガス中の炭化水素組成は、大きく影響されることを確認した。本実験使用の2種の燃料による排気ガス中の炭化水素組成については、顕著な差が見られず、走行条件による排気ガス組成への寄与率が高いことを確認した。走行条件によりトルエンなどの芳香族炭化水素に関しては、排出量に著しい差が認められなかったが、エチレンおよびアセチレンにおける差異は、顕著なものであった。

参 考 文 献

- 1) A. P. Altshuller et al. : Environ. Sci. Technol., 5, 39 (1971)
- 2) 斎藤孟 : 自動車技術会排気ガス部会補助事業報告書, 昭和40, 41, 42, 43年度
- 3) 八巻直臣ほか : 分析機器, 4, 18 (1966)
- 4) B. Dimitriades et al. : Environ. Sci. Technol., 5, 223 (1971)
- 5) 日本公衆衛生協会 : 自動車排出ガスに含まれる物質に関する研究, 5, (1972)
- 6) 芳住邦雄ほか : 東京都公害研究所年報, 6, 84 (1974)
- 7) L. J. Papa et al. : SAE Paper, 670494 (1967)
- 8) L. J. Papa et al. : J. Gas Chromatog., 6, 270 (1968)
- 9) J. B. Maynard et al. : J. Air Poll. Control Assoc., 19, 505 (1967)