

Feature Article

Pittcon解説

中赤外レーザー吸光法分析装置を用いた自動車排ガス中N₂Oの測定

原 健児

Montajir RAHMAN

近年、亜酸化窒素(N₂O)は気候変動に大きな影響を与える温暖効果ガスとして注目されている。米国運輸省は米国環境保護庁とともに軽量車(LDV)からのN₂O排出量の規制を開始している。LDV用のN₂O計測には、LDV用FTPモードでのバッグサンプリングを用いた測定が定められている。また重量車用エンジン(HDE)のN₂O排出基準も0.10 g/bhp-hrと決定した。これらの規制は2017年式のディーゼルエンジンから適用される。通常、HDEからの排ガスは、バッグサンプリングではなく生ガスもしくは希釈排ガスの直接測定になる。それゆえ、LDV及びHDEの両方の規制に対応するために、分析計は希釈排ガスのバッグ測定または連続測定の両方が可能でなければならない。この研究においては、自動車排ガスの希釈連続測定とバッグサンプリング測定でのN₂O濃度の比較を行った。その結果、中赤外レーザーを用いた本排ガス分析装置はバッグサンプリング測定での低濃度検出と連続測定での速い応答時間が両立できることが示された。

はじめに

亜酸化窒素(N₂O)は大気中に300 ppb程度自然に存在する微量ガスで、これは窒素分子を除いて最も一般的な対流圏窒素種である。安定した分子であるため、存在期間が非常に長く、130~170年と言われている^[1]。N₂Oは二酸化炭素(CO₂)よりも赤外線を吸収しやすいため、N₂Oが地球の温暖化に大きく影響する可能性がある^[2]。

米国運輸省(DOT)と環境保護庁(EPA)は、国家プログラムとして軽量車(LDV)からのN₂O排出量を規制している。LDVからのN₂O排出量は0.010 g/mileに制限されている^[3]。またLDVにおける、N₂O計測はバッグサンプリング法を使用することが義務付けられている。EPAは重量車用エンジン(HDE)に対しても、0.10 g/bhp-hrの排出規制を最終決定している^[4]。最新のN₂O規制は2017年式のディーゼルエンジンから適用される。通常、HDEからの排ガスは、バッグサンプリングではなく生ガスもしくは希釈排ガスの直接測定になる。それゆえ、LDVおよびHDE

の両方の規制に対応するために、希釈排ガスのバッグ測定および連続測定が可能な分析計が必要とされる。

自動車排ガス中の超低濃度N₂Oを測定するために、中赤外量子カスケードレーザー分光法を用いた分析計を開発した^[5]。この分析計はパルスモード高分解能中赤外分光計である。この分析計は、検出限界が非常に低く(<5 ppb)、優れた直線性を備え、応答時間(t₁₀₋₉₀)が4秒以内(サンプル流量4 L/min)となっている。実際のエンジン排ガスを測定し、共存ガスからの干渉影響も無視できるレベルであることが確認されている^[5]。この研究では、2008年の日本の排出規制を満たすガソリン車を用いて、自動車排ガスの希釈連続測定(連続測定)とバッグサンプリング測定(バッグ測定)でのN₂O濃度の比較を行った。

システム構成

Figure 1に分析計のブロック図を示す。主な構成要素は

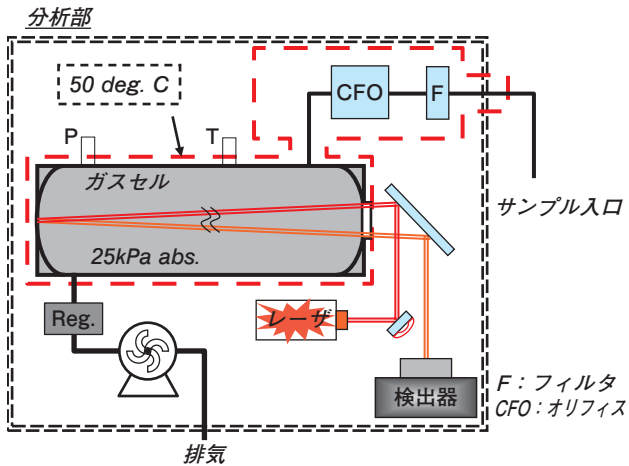


Figure 1 Block diagram of the N₂O measurement system

ガスセル, レーザユニット, 検出器, 真空ポンプである。ガスセルは減圧され50℃にコントロールされている。セル容量は500 mlであり, セル内に光路長30 mを実現することによって, 検出感度を高めた。本研究では室温でのバッグ測定においてサンプルガス流量は4 L/minとなっている。

試験方法

試験に用いた車両は, 1.5 Lガソリンエンジン車であり, 後処理システムとして三元触媒(TWC)を装備している。試験は, シャシダイナモメータに車両をセットし, コールドスタート状態またはホットスタート状態からのFTP (Federal Test Procedure)テストサイクルの走行モードを実施した。FTPテストサイクルはEPAが規定している走行パターンである。コールドスタート試験では, 試験開

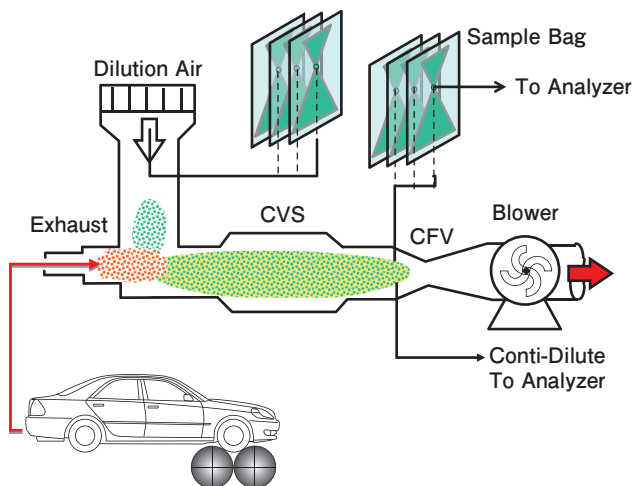


Figure 2 System schematic for vehicle test on chassis dynamometer with CVS

始前に車両をEPA推奨の手順^[6]に従って準備している。また, ホットスタート試験は, コールドスタート試験直後に実施した。試験の概略をFigure 2に示す。サンプリングバッグは事前に窒素ガスにて十分パージした。加えて, サンプリングバッグ内で, NO_x成分の変換を最小に抑えるために, 全ての試験において, バッグへのサンプリングから測定までの時間を一定にしている。

N₂O測定は, 定容量試料採取装置(CVS)からの希釈連続測定とサンプリングバッグからの測定の両方を実施した。活性炭フィルタ等を通した室内空気を希釈空気として使用した。バッググラウンド補正のために, 2つのバッグに希釈サンプルガスと希釈空気をサンプリングした。FTPテストサイクルは, 3つのフェーズに分かれている: フェーズ1: コールドスタート過渡運転, フェーズ2: 定常運転, フェーズ3: ホットスタート過渡運転。またフェーズ2と3の間は, 決められたエンジン停止時間がある。したがって, FTPテストサイクルの全てにおいてサンプリングする場合, 各フェーズにつき2つ, 合計6つのサンプリングバッグが必要になる。N₂Oの排出質量はEPAの手順に従って計算した^[7]。今回, 希釈連続測定の際には, バッグサンプ

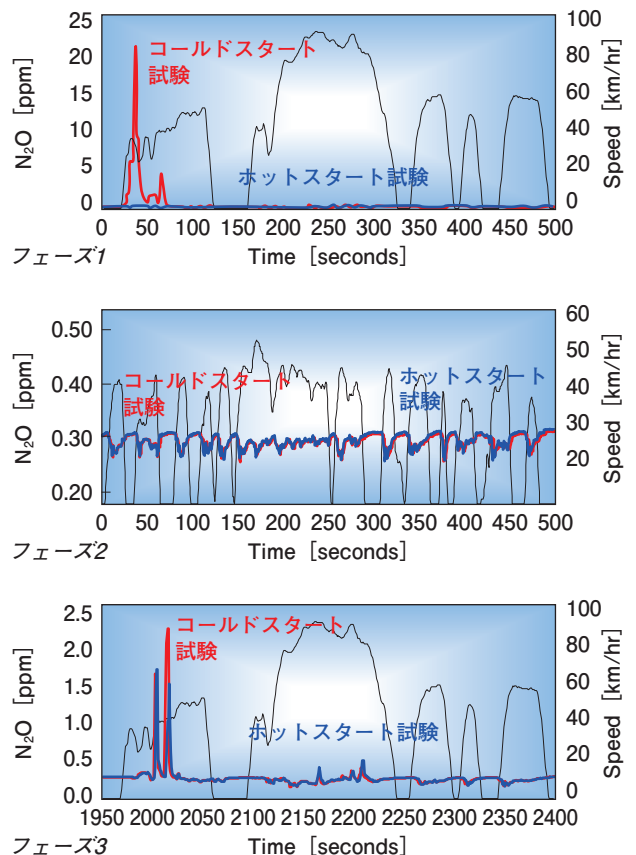


Figure 3 Real-time N₂O emission of the FTP driving cycle

リングは行っていない。

結果および考察

Figure 3に、コールドスタート試験およびホットスタート試験でのFTPテストサイクルの各フェーズにおけるN₂O濃度変化を示す。Figure 3の上から、フェーズ1：コールドスタート過渡運転、フェーズ2：定常運転、フェーズ3：ホットスタート過渡運転になる。定常運転とホットスタート過渡運転の間には、一定のエンジン停止時間が設けられている。

Figure 4はバッグ測定から計算された各フェーズおよび合計のN₂O排出質量を示す。排出質量の計算は、「40CFR Part 86 Subpart B」に従って行った^[6]。FTPテストサイクルのコールドスタート過渡運転であるフェーズ1を見ると、コールドスタート試験では多くのN₂Oが排出されていることが分かり、このフェーズでバッグにサンプリングされた希釈サンプル中のN₂O濃度は約600 ppbで、これを排出質量に換算すると約4.50 mg/mileになる。しかしホットスタート試験では、このフェーズでバッグサンプリングされた希釈サンプル中のN₂O濃度は約330 ppbで、排出質量に換算すると約0.17 mg/mileである。定常運転であるフェーズ2を見ると、コールドスタート試験でもホットスタート試験でも、バッグサンプリングされた希釈サンプル中のN₂O濃度は290~300 ppbであり、希釈空気のバックグラウンド濃度は約320 ppbであった。従って「40CFR Part 86 Subpart B」^[6]で規定された計算手順によると、排出質量はほぼゼロになる。このフェーズでのN₂O濃度は、エンジンの型式や運転パターン次第で、希釈空気のバックグラウンドより著しく低くなる可能性がある。ホットスタート過渡運転であるフェーズ3では、ある程度明確なN₂O排出質量を示し、ホットスタート試験

でもコールドスタート試験でもほぼ同じ数値になった。

このテスト車両からのN₂O総排出質量は、コールドスタート試験では約0.95 mg/mile、ホットスタート試験では約0.14 mg/mileであることが分かった。このテスト車両からのコールドスタートにおける排出量は、EPAの規制値の10分の1程度となっている。

まとめ

量子カスケード中赤外レーザー分光自動車排ガス分析計を使用し、FTPテストサイクルでの車両試験を行った。この分析計を用いることで、連続測定での高速応答と、バッグ測定での超低濃度N₂O測定が両立されることが示された。試験結果より以下のことが明らかになった。

1. ガソリンエンジンとTWCを装備した車両から排出されるN₂Oは非常に低レベルで、バッグ内の希釈サンプル中のN₂O濃度は環境大気レベルを下回ることがある。試験車両のN₂O排出レベルは規制値の約10分の1となる。従って、このような低排出車両の認証試験では、検出限界値のより低い超高感度分析計が必要とされる。
2. ガソリンエンジンとTWCを装備した今回の試験車両において、コールドスタート試験の場合では、ほとんどのN₂Oが最初の100~200秒の間に排出される。車両が暖機されているホットスタート試験の場合では、N₂Oはほとんど排出されない。
3. この研究で使用された中赤外量子カスケードレーザー分光分析計は、バッグからの超低濃度N₂O測定に対して十分な検出能力を有している。また希釈連続測定において応答時間も速くなっている。バッグ測定濃度と連続測定からの計算した濃度との間に、よい相関が見られる。

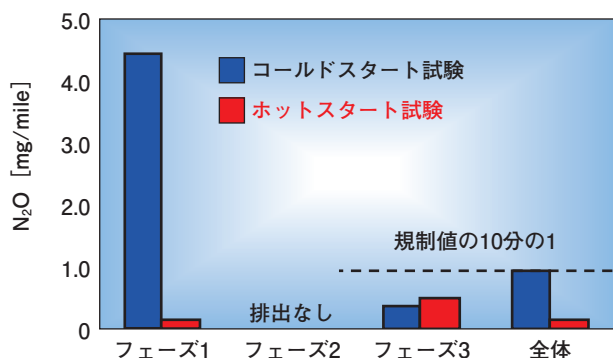


Figure 4 Total and Modal Mass Emission of N₂O

参考文献

- [1] Ballantyne, V., Howes, P., and Stephanson, L., "Nitrous Oxide Emissions from Light Duty Vehicles," SAE Technical Paper 940304, 1994, doi: 10.4271/940304.
- [2] IPCC/UNEP/OECD/IEA. Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Paris: Intergovernmental Panel on Climate Change, United Nations Environment Programme, Organization for Economic Co-Operation and Development, International Energy Agency(1997).
- [3] Environmental Protection Agency, "Electronic Code of Federal Regulation, Title 40, Parts 85, 86, 600, 1033, 1036, 1037, 1039, 1065, 1066, and 1068.
- [4] Environmental Protection Agency, "Electronic Code of Federal Regulation, Title 49, CFR Parts 523, 534, and 535.
- [5] Montajir, R., "Development of an Ultra-Low Concentration N₂O Analyzer Using Quantum Cascade Laser (QCL)," SAE Technical Paper 2010-01-1291, 2010, doi: 10.4271/2010-01-1291.
- [6] "Electronic Code of Federal Regulation, Title 40: Protection of Environment, Part 86: Control of Emission from New and In-Use Highway Vehicles and Engines, Subpart B, Section 86-132-00.
- [7] "Electronic Code of Federal Regulation, Title 40: Protection of Environment, Part 86: Control of Emission from New and In-Use Highway Vehicles and Engines, Subpart B, Section 86. 144-94.

**原 健児**

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
エナジーシステム計測開発部
博士 (理学)

**Montajir RAHMAN**

HORIBA Instruments Incorporated,
Ann Arbor Facility
Ph. D