

熱光学式炭素分析計を用いた 自動車排出粒子に含まれる炭素成分の熱特性

Thermal Characteristics of Carbon Components in Automotive Exhaust Particles Using Thermal-Optical Carbon Analyzer

萩野 浩之*1

Hiroyuki HAGINO

Abstract

Several researchers have reported that the fuel, lubricant oil, engine type, and driving cycle enhanced the thermal characteristics and reactivity of carbonaceous particles from automotive exhaust. In this study, thermal evaluation using thermal-optical carbon analyzer is applied to quantify organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in PM_{2.5} samples. This thermal evaluation sought to obtain the thermal characteristics of carbon components in particulate matter and demonstrated to the standard reference matter generated from diesel engines.

1. はじめに

大気環境における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) は環境基準が達成されていない大気汚染物質の一つである。大気汚染防止の一環で、自動車排出規制が厳格化されており、自動車から排出される一次粒子は主にディーゼル粒子フィルタ (DPF) などによる低減対策が行われている。DPFは、エンジンから排出される粒子を酸化触媒とセラミック製フィルタにより除去するものである。エンジンから排出される粒子の性状を理解することは、これら浄化技術の性能に関わる情報を得ることになる。

エンジンから排出される粒子は、主に炭素成分から構成されており¹⁾、有機炭素 (OC) と元素状炭素 (EC) に大別できる。OCは、有機化合物 (C, H, Oなどを含む) の炭素 (C) のみを計測しており、ECは概ねCのみから構成されるが、生成過程におけるグラファイト構造の成熟さによって、官能基 (COOH, OH, 芳香族など) や二重結合を持った超分子構造をとることがある²⁾。ECは燃焼しにくく、加熱過程における燃焼特性や耐熱性といった情報を得ることは、排出ガス後処理装置の性能向上、酸化触媒代替品の性能確認、長期安定

性に関する予備知識として有益である。

本研究では、フィルタに採取した自動車排出粒子に対し、熱光学式炭素分析計を用いた熱分離分析を行うことで、粒子状物質の熱特性を測定する方法を検討した。この方法では、各温度で燃焼した炭素量を測定することで熱特性を把握できると同時に、試料の黒色度をモニターすることが、汎用的な熱分離分析装置と大きく異なる。これにより、試料中のOCが炭化しECに変化する状況、もしくはECが共存する金属酸化物などにより燃焼する過程をモニターすることが可能となる。また、ガス雰囲気は無酸素もしくは有酸素で切り替え、炭素成分の熱耐久性を把握することを可能にした。

2. 実験方法

2.1 熱光学式炭素分析計

炭素成分の分析では、OCとECの分離分析を行う。OCはHeなどの不活性ガス雰囲気中で熱抽出される炭素量と定義され、熱抽出後に有酸素雰囲気中で燃焼して検出された炭素量がECとなる。この時、不活性ガス雰囲気中で有機物を加熱することで試料の炭化 (ECの生成) が起こり、ECが過大評価される。これを低減するため、フィルタに照射している赤外レーザー (主波長 630 nm) の

*1 一般財団法人日本自動車研究所 エネルギー・環境研究部
博士(学術)

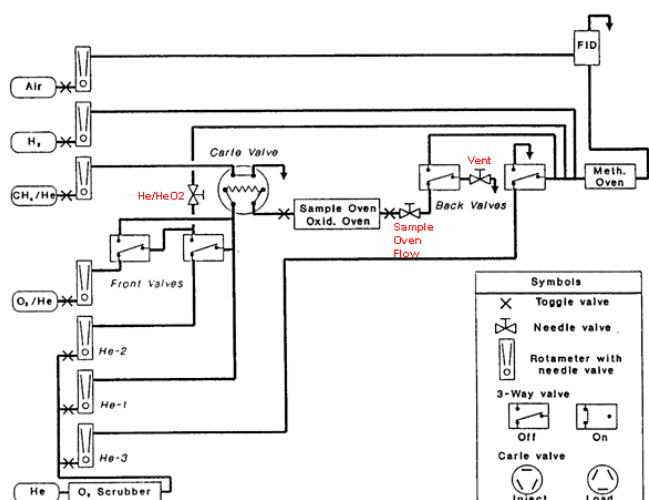


Fig. 1 Schematic diagram of the Model 2001 thermal/optical carbon analyzer.

光強度が酸素を導入してから初期値に戻るまでの炭素量を炭化した炭素量 (py-OC) とし、炭化分の補正を行う。この分析方法を熱光学式炭素分析法と呼ぶ。

本研究で用いた熱光学式炭素分析計 (DRI model 2001) の流路図をFig. 1, キャリアガス流量をTable 1, 熱分離分析を行うために作成した温度プロファイル (設定温度) をTable 2にそれぞれ示す。温度プロファイルは、半揮発性有機化合物の定量を視野に入れ、初期温度を250 °Cと設定し、以降は50 °C刻みで昇温させ、それぞれの分画でピーク形状が平坦となるまで抽出される炭素量を測定した。

2. 2 分析試料の作成

本研究では、自動車排出粒子の試料として、アメリカ国立標準技術研究所 (NIST) が配布しているディーゼルフォークリフト排出粒子 (SRM 2975) とディーゼル重量車エンジン排出粒子 (SRM 1650a) を用いた。試料の分析は、試料をステンレス製の葉さじに採取し、事前にくり抜き焼成した石英フィルタに塗布して行った。

3. 結果と考察

3. 1 サーモグラム

本研究で作成した温度プロトコルを用いて分析した例として、標準試料であるディーゼル重量

Table 1 Instrumental conditions

Gas lines	Balance gas flow rates [mL/min]
He-1	35
He-2	10
He-3	55
10 % O ₂ / He	10
Air	350
H ₂	28
5 % CH ₄ / He	5
Devices	Temperatures [°C]
FID	125
Methanator	420
Oxygenator	900

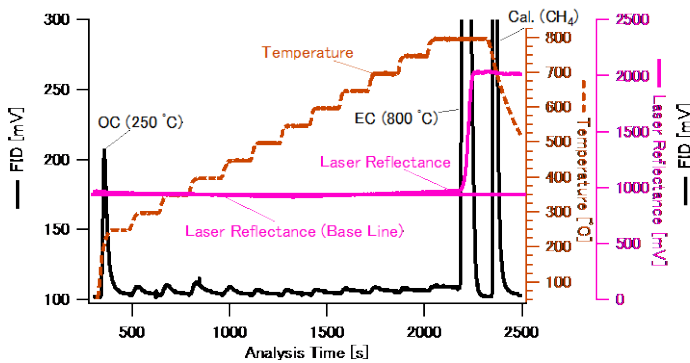
Table 2 Temperature protocols used in this study

Thermal Evolution under He		Thermal Evolution under 2 % O ₂ /He	
Fractions	Temp. [°C]	Fractions	Temp. [°C]
OC 1	250	TC 1	250
OC 2	300	TC 2	300
OC 3	350	TC 3	350
OC 4	400	TC 4	400
OC 5	450	TC 5	450
OC 6	500	TC 6	500
OC 7	550	TC 7	550
OC 8	600	TC 8	600
OC 9	650	TC 9	650
OC 10	700	TC 10	700
OC 11	750	TC 11	750
OC 12	800	TC 12	800
EC	800		

車エンジン排出粒子 (SRM 1650a) のサーモグラムを Fig. 2 に示す。

He 雰囲気下 (Fig. 2 (a)) において、検出された炭素成分は、OC に対応しており、水素炎検出器 (FID) のシグナル (電圧値, mV) をみると 250 °C 以下の半揮発性成分が主に検出された。また、800 °C まで昇温する間に検出された炭素量はわずかであった。He 雰囲気化で 800 °C まで昇温させる過程において、試料表面の反射光強度はほとんど変化せず、試料の炭化 (レーザー強度の減少) や無酸素雰囲気での金属酸化物による EC の燃焼 (レーザー強度の上昇) が起こっていない。試料表面の反射光強度の上昇は、酸素を導入した直後で見られ、試料中の黒色をした炭素、すなわち EC が燃焼したことが確認された。

(a) Heavy duty diesel engine exhaust (SRM 1650a) under He



(b) Heavy duty diesel engine exhaust (SRM 1650a) under 2%O₂-He

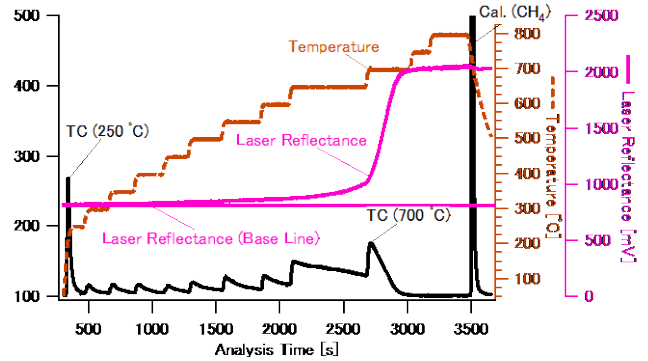
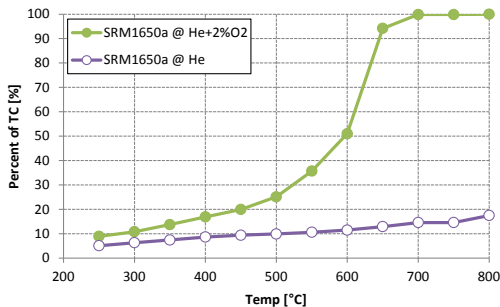
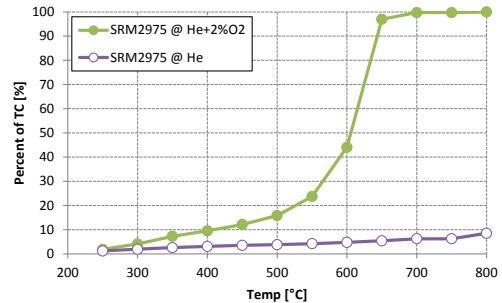


Fig. 3 Examples of thermogram for automotive exhaust particles

(a) Heavy duty diesel engine exhaust (SRM 1650a)



(b) Diesel forklift exhaust (SRM 2975)



(c) Active carbon, diesel exhaust particles (DEP), and graphite sited from reference⁴⁾ constructed by author

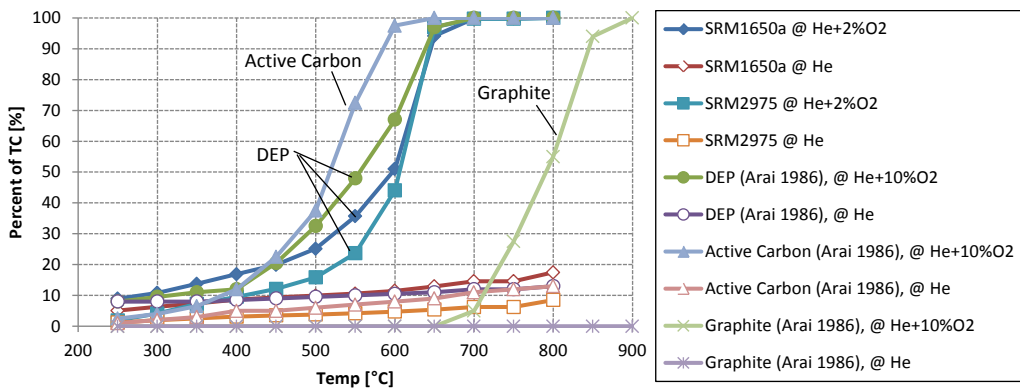


Fig. 2 Thermal characteristics for automotive exhaust particles and carbon components⁴⁾.

2%O₂-He 雰囲気下 (Fig. 2 (b)) において、検出される炭素成分は OC と EC を含んでいる可能性があり、明確な分離は困難である。レーザー強度の変化でみると、400~500 °C に昇温する過程で上昇がみられ、EC の燃焼が開始していたものと考えられる。この時の FID のシグナルは、He 雰囲気 (Fig. 2 (a)) に比べて高く、700°C までに燃焼し終え、800°C ではほとんど検出されなかった。

3.2 熱特性曲線

本研究で検討した試料の熱耐久性を比較するため、各温度で検出された全炭素に対する割合を Fig. 3 に示す。

ディーゼル重量車エンジン排気粒子 (SRM 1650a) (Fig. 3 (a)) では、He 雰囲気下で 18% までしか検出されず、炭素成分の 82% は EC で構成されていた。2%O₂-He 雰囲気では、250 °C 以降から He 雰囲気下で検出された炭素量との差がみられ、EC の燃焼が開始しているものと考えられ

た。この結果は、レーザー光強度の傾向 (Fig. 2 (b)) と異なり、その要因はレーザー光強度と FID の感度の違いと考えられる。550 °C 以降から燃焼する炭素量が増加し、650 °C で最大であった。

ディーゼルフォークリフト排気粒子 (SRM 2975) (Fig. 3 (b)) では、He 雰囲気下で 10 % までしか検出されず、炭素成分の 90 % は EC で構成されていた。2 % O₂-He 雰囲気では、300 °C 以降から He 雰囲気との差がみられ、EC の燃焼が開始しているものと考えられた。550 °C 以降から燃焼する炭素量が増加し、650 °C で最大であった。SRM2975 に比べ、SRM1650a は 2 % O₂-He 雰囲気の曲線はやや緩やかで、700 °C でも検出される炭素が若干残っている。このことから、SRM1650a は SRM2975 に比べて、EC の燃焼温度はやや広い幅をもつ特徴があると考えられる。

EC の燃焼特性について、活性炭やグラファイトと比較した結果 (Fig. 3 (c))⁴⁾ では、2 % O₂-He 雰囲気において、活性炭は 400 °C から燃焼が開始するのに対し、グラファイトは 700 °C から燃焼することが報告されている。活性炭は、結晶構造を持たない無定形炭素であり、グラファイトは炭素純度が高い一定の結晶構造を持つため、炭素の結晶構造が燃焼のしやすさ、すなわち酸素と炭素の反応しやすさに起因しているものと考えられる。

ディーゼルエンジンからの排出粒子について、排気再循環 (EGR) システムの稼働率の違いにより、排出粒子中の EC の燃焼の違いが報告されている⁵⁾。EGR 稼働率が低い粒子は、炭素粒子の排出量が低く、燃焼しやすい EC (文献では 580 °C で検出される EC, Char-EC) の割合が、燃焼しにくい EC (740 °C 以降で検出される EC, Soot-EC) の割合が少ない。EGR の稼働率が高くなると、EC の排出量が増加し、特に Soot-EC の

排出量が増加すると報告されている。EGR の稼働率が高くなると燃焼時間が長くなり、空気-燃料の比率が低くなることで、グラファイト構造をもった EC が生成することが要因していると考えられている。

4. まとめ

本研究では、熱光学式炭素分析計により熱分離分析プロトコルを作成し、標準試料を用いて試行した。この結果、ディーゼル排出粒子に含まれる炭素成分の燃焼のしやすさは、試料により異なる傾向が見られた。

今後は、燃料やオイル組成、エンジン運転状況に応じて変化する炭素粒子性状を測定することで、燃焼粒子の生成過程の理解や後処理装置に対する事前評価として有用なデータが得られると期待される。

参考文献

- 1) 萩野浩之ら：ディーゼルエンジンならびにガソリン車両からの有機炭素/元素炭素の排出量と性状分析, 自動車研究, 32, pp.705-708 (2012)
- 2) Akhter, M.S. et al.: The structure of hexane soot I: spectroscopic studies, Applied Spectroscopy, 39, pp. 143-153 (1985)
- 3) DRI Model 2001 OC/EC Carbon Analyzer, Installation & Operation Manual (2004)
- 4) 新井久雄：サーマル法による元素炭素と有機系炭素の分析, 環境技術, 15, pp.713-718 (1986)
- 5) Li, X. et al.: Impact of exhaust gas recirculation (EGR) on soot reactivity from a diesel engine operating at high load, Appl. Therm. Eng., 68, pp.100-106 (2014)