

# 尿素 SCR システムにおける実証試験結果の概要

- 技術指針策定に向けた安全性や環境性能確保の検証 -

環境研究領域 鈴木 央一 石井 素 後藤 雄一

## 1. はじめに

尿素 SCR は、ディーゼル機関の有効な自動車用 NOx 低減後処理装置として、今後一つの主流となっていくとみられ、それに向けた基準整備が求められている。尿素 SCR では、排気ガス中に尿素水を添加し、それより生成されるアンモニアを用いて NOx 還元を行うため、アンモニアが NOx 還元には有効に使用されない場合、有害なアンモニアやその化合物などが排出されるおそれがある。アンモニアは濃度からみた人体への有害性では一酸化炭素に匹敵する一方、燃焼では生成しない成分であることから、従来ディーゼル車ではほとんど排出されず、尿素 SCR 車で大量に排出される場合には新たな環境負荷といわねばならず、十分に低いレベルに抑制される必要がある。こうした課題を考慮した上で、一般に使用され社会的に受容されていくために、昨年度国土交通省自動車交通局は尿素 SCR 車が満たすべき「尿素選択還元型触媒システムの技術指針」(以下、技術指針)を打ち出した。

技術指針を定めるにあたっては、交通安全環境研究所で「尿素 SCR システム技術指針策定に関する調査」を国土交通省より受託し、文献等の調査に加えて、実機を用いた各種試験を行った。本稿では、その試験結果を示すことで、技術指針を策定するにあたり、交通研の行った活動について紹介する。

## 2. 実施した試験概要

自動車用新技術を実用化するまでの困難さの一つに、使用条件が多岐にわたり過酷であることが挙げられる。温度や湿度といった環境条件に加えて、エンジンの回転速度や負荷率も時々刻々任意に変化する。そうしたすべての使用条件をあらかじめ想定することは不可能に近く、仮に可能であってもすべてを網羅

するのは時間的にも費用的にも現実的でない。そうしたことから、必要かつ最小限度の事項として下記に着目し、それらについて試験を行い、実用性の検証を行った。概要や目的も合わせて記す。

### ・SCR触媒等が大幅に劣化した場合の排出ガス挙動

尿素 SCR 触媒、とくに現在市販されているシステムで使用されるゼオライト系のものは硫黄被毒にも熱劣化にも強いとされているが、自動車用途での耐久実績がない上に、劣化時にはアンモニア等の大量排出も懸念されることから実施した。

### ・認証試験モード以外の排出ガス挙動

認証試験モード (JE05 モード) は都市内走行を代表する運転パターンであるが、後処理装置により排出ガス低減を行う場合では、制御が外れると排出ガスの大きな悪化につながることもあり、異なるモードや積載条件を変化させた場合について検証を行った。

### ・寒冷地における性能など

寒冷地を想定した 0~-25 の低温実験室において、運用性の確保と排出ガス挙動について検証を行った。

### ・アンモニア測定方法の比較検討

これまで規制がなかったアンモニアについて測定法の評価を行った。その際には、実際の尿素 SCR システム搭載車を用いることで、自動車排出ガス測定に

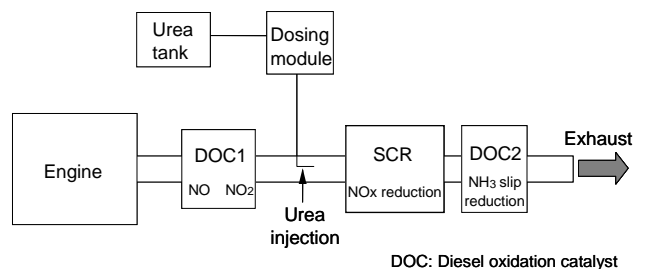


図1 尿素 SCR システムの機器構成概要

必要な精度や応答性があるか試験を行った。

その他文献調査等により得られた事項についても一部記載する。

### 3. 試験状況など

まず、尿素 SCR システムの基本構成を図 1 に示す。尿素水添加は SCR 触媒前で行われる。SCR 触媒前後には酸化触媒 (DOC) が取り付けられているが、前段の酸化触媒 (DOC1) は NOx 還元を促進するため、エンジンの排出 NOx 中大半を占める NO の一部を NO2 に転換する目的で取り付けられている。また、後段酸化触媒 (DOC2) は還元反応に使われなかったアンモニアの排出 (アンモニアスリップ) を防止するために装着される。したがって、前後の DOC は規制を満たす上で必要でなければなくてもいいオプション的なものであるが、試験を行ったシステムでは装着されている。

試験エンジンは大型車用の尿素 SCR を装着したもので、諸元を表 1 に示す。ただし各試験は時期も条件も異なる状態で行っており、詳細は異なる場合がある。尿素 SCR システムにおける触媒の諸元を表 2 に示す。実験結果のうち 4.1. の基本特性と触媒非機能時の排出ガス挙動については、エンジンベンチ試験を行っている。排出ガス測定には CVS 法を用いるなど、試験設備等については試験法に適合するものを使用し、手順等も認証時と同一とした。各触媒の非機能条件を作るにあたっては、当該触媒の担体に貴金属等を塗布しないもの (ダミー) を用いた。4.2. 以降はすべて実車をシャシダイナモ上に設置して試験を行った。シャシダイナモ試験における走行抵抗等の設定は JE05 モード試験法に従った。低温試験については、産業総合研究所の環境シャシダイナモ試験設備を使用して、常温 (25 ) のほか、0 、 -10 、 -25 の環境において試験を行った。4.4. 以外における特に明記のない場合のアンモニア測定は LDS-3000 (4.4. 表 3 参照) 使用した。

## 4. 実験結果

### 4.1. 基本性能及び触媒非機能時の排出ガス挙動

#### 4.1.1. 規制成分

図 2 に通常状態 (ベース) および触媒非機能時の NOx、PM 排出量を示す。触媒非機能時としては、ベースの右隣より SCR 触媒のみ、DOC2 のみ、すべて

表 1 供試機関連諸元

Name	MD92
Type	DI, TCI
Cylinder #, valve type	Inline 6, OHC
Displacement L	9.2
Max. Power kW/rpm	272/2200
Max. Torque Nm/rpm	1470/1400
Injection system	Common rail
After treatment device	Urea SCR (w/ DOC)
Vehicle Weight kg	16640 (half payload)

表 2 各触媒の概要

	DOC1	SCR	DOC2
Size L	8.5	8.5	5.7
Type	Pt	Zeolite	Pt

の触媒をダミーとした場合を、それぞれ示している。ベースにおいては、NOx、PM ともに 2005 年規制値を十分下回る値となった。多方、全触媒が非機能の場合、当然ながら排出ガスは悪化する。そのときの NOx 排出量はほぼエンジンアウトのレベルと考えられる。この場合、本尿素 SCR システムの NOx 浄化率はほぼ 75% となる。それに対して、PM 排出はベースのほぼ 100 倍もの値となっており、PM 規制値が初めて制定された平成 6 年規制値をも上回る大幅な悪化を示した。これを成分分析した結果、98% 以上は添加した尿素水の尿素が固体で析出したものであった。他の文献等で、NOx 低減装置である SCR 触媒が大幅に劣化したり機能を失った場合に PM が増加することを示した例はなく、新しい知見といえる。尿素自体は特に有害なものではないが、こういった極度な PM 悪化は抑制する必要がある。一方、SCR 触媒のみ非機能な場合は、DOC2 が機能しているため、PM 増加がほとんどみられない。NOx についても、アンモニア存在

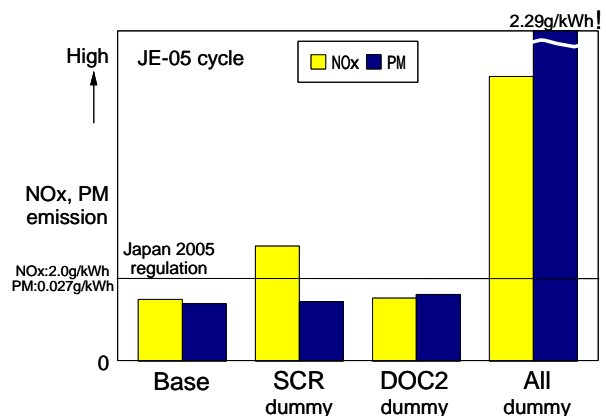


図 2 各触媒条件における NOx、PM 排出量

下では DOC2 によりある程度還元され、低減が可能である。このことは SCR 触媒が機能を失った場合に、後段酸化触媒が存在しないシステムにおいては、NOx、PM ともに大幅に悪化するのに対して、後段に酸化触媒を有するシステムにおいては、それらの悪化を大幅に抑制できる。

#### 4.1.2. アンモニアスリップについて

図3に、図2の各条件におけるアンモニア排出について、平均および最大濃度を示す。ここでの平均は流量あたりに換算したものであり、濃度ではあるものの排出量に比例したものとしている。ベースにおけるアンモニア排出は極めて低く、平均で0.1ppm以下で最大でも5ppmを超えない。それに対して、全触媒非機能時には、大幅に増加する。また、SCR 触媒が機能していても DOC2 が非機能な条件では、同等に高い排出を示した。SCR 触媒によりアンモニアの大半はNOx 還元で使用されたとみられるが、排出量はほとんど変わらない。これは全触媒非機能時には尿素がアンモニアにも転換しないまま排出されているためにアンモニア濃度はむしろ低くなったと考えられる。こういった高い排出に対して、SCR 触媒のみが非機能な場合のアンモニア排出は、最大でも20ppm程度であり十分に低い。DOC2 の存在は、前項のPMに止まらずアンモニア排出についても、システム障害時等の悪化を最小限に押さえることを可能にする。

#### 4.1.3. 後段酸化触媒 (DOC2) の効果

前項より DOC2 が排出ガス性能の維持、改善に大きな効果があることが示されたが、現実にアンモニア低減にどれだけ効果があるか、DOC2 入口温度に対するアンモニアスリップ率を図4に示す。すべての温度範囲で99%以上のアンモニアを浄化していることがわかる。酸化反応は入り口温度が高い方が有利と思われるが、吸着については低温の方がむしろ有利である可能性もあり、結果的に高温時にスリップ率がわずかに高くなった。しかしいずれにせよ、十分な浄化率を示していることに変わりなく、アンモニア測定評価法が確立していない現状において、アンモニア臭がすることを確実に避ける手段として、酸化触媒の装着を構造要件とした要因ともなっている。

ただし、ここで用いられた酸化触媒は本用途に最適化されているとみられ、すべての酸化触媒でこれだけの浄化率が見込めることを担保するものではない。しかし酸化触媒が存在すればアンモニア排出を大幅に

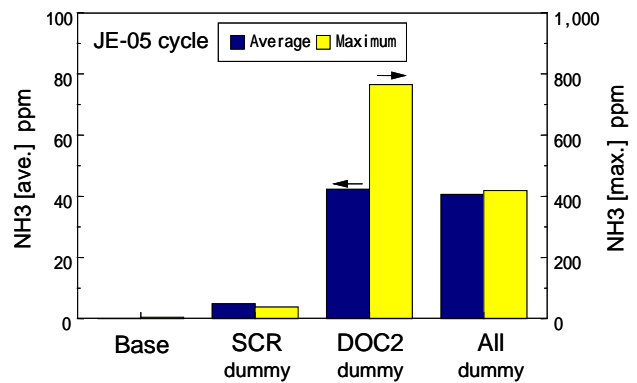


図3 各触媒条件におけるアンモニア排出濃度

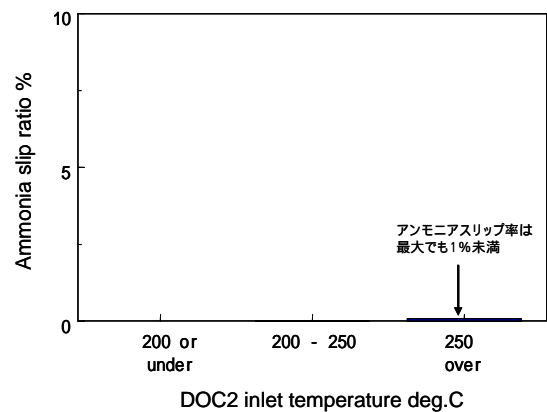


図4 DOC2 における入口温度に対するアンモニアスリップ率

抑制できるということは、ある程度一般的事項とみてよいと考えられる。

#### 4.2. 各種走行モードにおける排出ガス挙動

自動車用エンジンの使用状態は多岐にわたるのに対して、認証における排出ガス試験はJE05モードなど限られた運転状態で評価を行う。当然ながら排出ガス低減デバイスの開発はJE05モードで所期の性能が発揮されるように進められる。JE05モードは都市内の代表的な走行状態を再現するものであり、エンジンシステムの排出ガスレベルの評価として妥当なもといえるが、制御が複雑になる後処理装置を有するシステムでは、試験モードで使用しないなど想定と少し外れた運転条件になると、排出ガスが飛躍的に悪化するケースも想定しうる。規制強化に伴い、排出ガスレベルが全体的に低くなってくると、頻度的には多くなくても、特異的な悪化は防ぐことが必要になる。

図5に、様々な試験モードや走行パターンにおけるNOxとPMの排出レベルを示す。結果は仕事率換算と距離換算のものを示している。JE05全積載、ETC(ヨーロッパ・トランジェントサイクル) WHDC(国

際調和ディーゼル試験サイクル)の各モードは通常の JE05 よりも平均仕事率が高くなる。それらにおいては、NO<sub>x</sub> は同等だが、PM はより低い値となった。NO<sub>x</sub> 悪化がみられたのは JE05 空積載とバス(都バスの走行状態を反映した)モードで、いずれも平均仕事率が低いモードである。仕事率が低いため触媒温度が上昇しにくいことが要因と考えられるが、JE05 空積載では距離換算では同等であり、特異的な悪化といえるほどではない。バスモードでは PM も含めて高い値を示しているが、このモードは平均車速が低いことに加えて定常走行部分がほとんど存在しないため、他の車を用いても同様の傾向を示す。これらのことから、本システムにおいては、試験モード以外の通常想定しうる走行状態で、おおむねその低公害性が維持できているといえる。

### 4.3. 低温試験結果

尿素 SCR では、実際に NO<sub>x</sub> 還元に寄与するのはアンモニアであり、尿素を加水分解することによりそれを供給している。また、触媒温度の変化はアンモニア吸着量を変化させる。したがって、極低温の場合には加水分解が促進されなかったり、吸着特性が変化するなどして、予期せぬアンモニア排出などが起こる懸念がある。また、尿素水の凝固点以下の温度で長時間放置された場合には、インジェクターの詰まりといった問題も想定しうる。併せてそのときの排出ガス挙動についても把握するため、低温試験室において試験を行った。

表3に低温試験におけるエンジンシステムの性能維持について確認した項目と、その状態について示す。実験後の尿素水添加インジェクターの状態も含めて、運用上問題となりうる事項はみられなかった。

図6は試験室温度に対する NO<sub>x</sub> の排出量変化を、室温時を基準にした割合で示している。試験室温度が低下するとともに NO<sub>x</sub> 排出量は増加し、-25 では JE05 モードで2倍以上の排出となった。平均仕事率の低い JE05 モードにて悪化率が高いことから、触媒温度が低下することが主な増加要因と推測される。しかしながら、それ以外にも低温時における燃焼安定性を確保するため、噴射時期の進角や EGR 率の変更などを行っていると思われる。こういった事項は尿素 SCR に限らず行われうることであるため、学識経験者や関係団体代表からなる「尿素 SCR 技術検討会」において、寒冷状態におけるこのレベルの NO<sub>x</sub> 増加

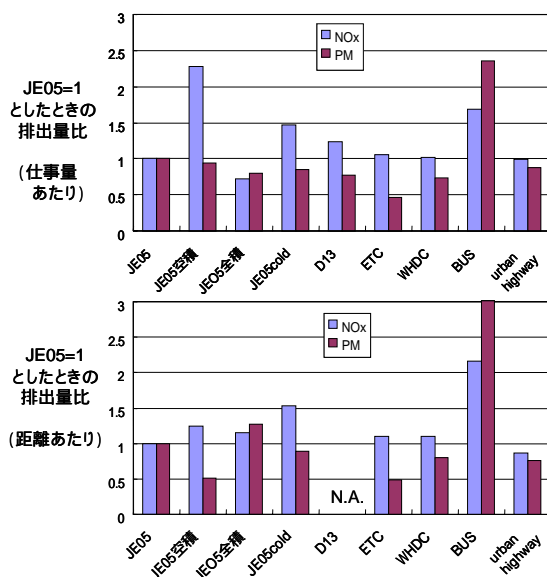


図5 各走行モードにおけるNO<sub>x</sub>, PMの排出量比(JE05基準で仕事量および距離換算)

表3 低温試験における安全性等確認試験結果

試験室温度:-25	
確認項目	状態
始動性	問題なし
運転性	問題なし
試験後の尿素添加インジェクターの詰まりなど	なし

試験は当該温度で2日間行っており、夜間は放置された状態で排気管内の温度が氷点下になっている

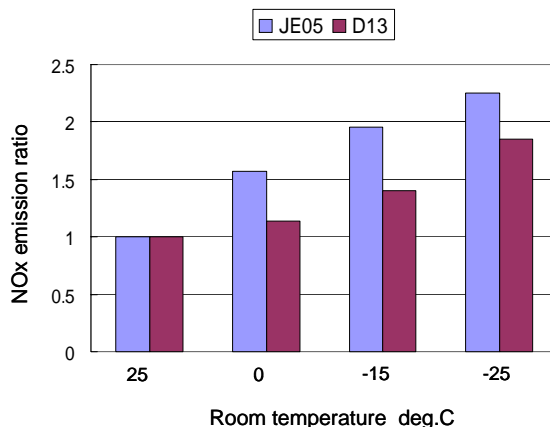


図6 試験室温度がNO<sub>x</sub>排出量へ及ぼす影響

を問題視する意見はなかった。なお、図示はしていないが、PM 排出量は全く増加せず、-25 ではむしろやや低減する結果であった。図7には低温試験における JE05 モード走行中のアンモニア最大排出濃度を示す。本評価システムにおいては、触媒温度をみて活性温度以下では尿素水添加を行わない制御を行っている。そういったこともあり、低温状態ではアンモニア



排出はむしろ低下した。アンモニア測定にあたっては、低温時にはとくに配管内で結露が起きると誤差要因となるため、排気管出口から測定部までの配管（約1.5m）には断熱材を巻くなど保温の処置をした。

#### 4.4. アンモニア測定器の比較評価

アンモニアを測定するにあたっては、非常に水に溶けやすいことと、反応性が高く吸着等をしやすいことから、精度のよい測定は容易でない。こういった性質から測定にあたっては、直接排出ガスの連続測定が好ましいと考え、その用途に適用可能な4種類の測定法を用いて評価を行った<sup>1)</sup>。表3に各測定器の特徴を示す。測定にあたっては、いずれの機器においてもテールパイプより1m以内にサンプル口を取り付けて加熱ラインにより採取した。ただし、LDSは排気管自体を測定セルとすることで応答性を高めているので、排気管の加工を行った。取り回しの都合上、他の分析計のサンプルより約2m後方に設置した。

図8にJE05モードを主とした各分析計のアンモニア測定結果を示す。測定前の予測として、平均値で20ppm（人体に影響ない範囲）程度を想定したため、瞬時的にはそれより高いことも考慮して、いずれの分析計においてもフルスケールを100~200ppmとした。しかしJE05モードでは平均濃度でほぼ1ppm以下、D13モードで2ppm程度であり、レベル的には極めて低い。分析法ごとの違いを見ると、同一値とはいえない差異があるが、いずれの測定器においても自動車排出ガス連続分析計の精度の目安となるフルスケールの1%以下の違いとなっている。そのことから、今回測定を行った範囲では、どれを用いても定量化を行うのに大きな問題はないといえる。しかしながら応答性も含めた個々の分析計の特徴はかなり異なっている。

図9に応答性を調査した結果を示す。アンモニア排出が約10ppmある80km/h定常走行状態からアクセルを5秒程度の周期で開閉して、同等程度の速度を維持しつつアンモニア排出濃度を周期的に変化させている。この場合、指示値の極大と極小の差が大きいほうが、滞留等の影響が少なく応答性がよいといえる。その点では、DCLDとLDSが応答性がよいといえる。しかしながら、DCLDでは200秒以降マイナスの指示値を出している。これはNOx+NH3の測定値からNOx測定値を差し引いてNH3の指示値とする当該機器において、NOx排出濃度の急変がある場合には、

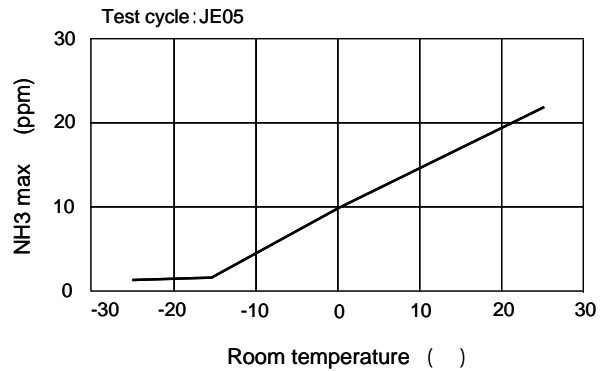


図7 試験室温度に対するアンモニア最大排出濃度

表3 アンモニア連続測定装置諸元

detector	tool name	Strengths	Weakness
Dual CLD(DCLD)	Horiba MEXA-1170NX	authorized NOx measurement method	NH3 range depends on NOx range
Mass Spectrometer (MS)	Horiba MEXA-4000MS	sensitivity	(price)
FTIR	Horiba MEXA-4000FT	simultaneous measurement of many other components	need correlation check for other components
Diode Laser Spectrometer (LDS)	Siemens LDS-3000	high response because of no sample line	need modification of exhaust line

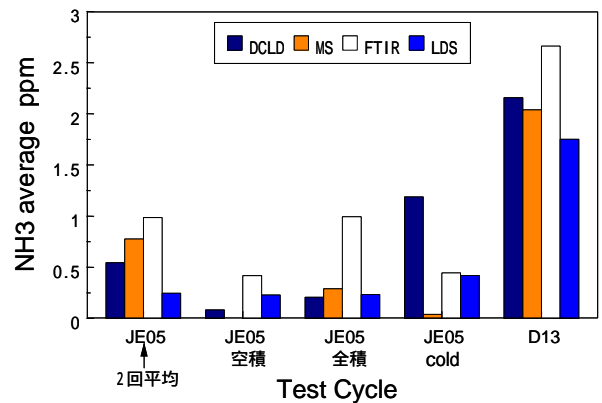


図8 各種アンモニア測定器による試験モードにおけるアンモニア平均排出濃度

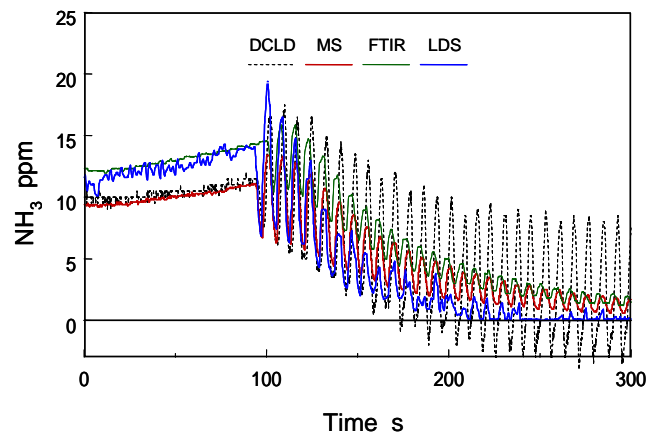


図9 各種アンモニア測定器の応答性確認試験

瞬時的な誤差が生じやすいためとみられる。一方で、LDS は 250 秒付近で他の 3 計測器がアンモニア排出を検知して指示値が増加した部分においてゼロを指している場合もあり、1ppm 以下レベルの低濃度ではやや感度が低い。したがって瞬時値も含めた精度という各分析計の特徴も含めた議論が必要となる。

#### 4.5. その他文献調査などから

##### 4.5.1. その他の未規制成分について

アンモニア以外の未規制有害成分については、日本自動車研究所が、アルデヒドを含むVOCや窒素化合物としてシアヌル酸、メラミンなどの排出測定、さらに遺伝子の変異原生試験などの結果を報告している<sup>2)</sup>。いずれも通常のディーゼル車以下、あるいは人体に問題となりうるレベルより 2 桁以上低いという結果であり、特段問題とすべき事項はなかった。

##### 4.5.2. バナジウムについて

尿素 SCR 触媒としてバナジウムを用いたものも研究されている。しかし、バナジウムが高温で排出されると、劇物である五酸化バナジウム (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) となることがある。そうしたことから技術指針においては、バナジウムは当該車の使用期間において排出されないこと、となっている。現在市販されているシステムにおいてバナジウムは使用されていない。

参考) 五酸化バナジウムは有害だが、バナジウムは人体に不可欠な微量金属でもある。バナジウムを含有する天然水等は昨今血糖値を下げる働きがあるといわれ、広く流通している。

##### 4.5.3. 尿素水の誤充填について

尿素 SCR では、軽油タンクと別途尿素水タンクを有することから、最悪の事態として、尿素水タンクに燃料を誤って入れる危険性も想定しうる。技術指針においては、尿素水品質異常の場合は検知し、運転者に警告すること、としている。現在市販のシステムでは、軽油、ガソリン、メタノール等は異常として検知可能となっている。

## 5. 今後の検討事項

ここに示した検証試験は、現在市販されているシステムをベースにしたものに限定されている。したがって今後幅広いシステムを想定して、より汎用的に適用できる技術基準としていくことが必要となる。そうしたことから、下記について今後検討していくことを予定している。

1. 2009 年規制を視野に入れて、尿素添加等がより

アグレッシブに行われる場合を考慮した課題の検討

2. 触媒組成等が異なる場合のアンモニア排出特性

3. 上記を含めて適用可能なアンモニア測定法の検討と、基準値を議論するにあたり必要なデータの取得、ならびに他の未規制物質や微粒子排出傾向の調査

4. 尿素水欠乏時などに使用制限を行う場合の、実効性や課題について

## 6. まとめ

新しい概念の NO<sub>x</sub> 低減デバイスである尿素 SCR について、国土交通省で技術指針を出すにあたり、各種実証試験を行い、安全性や環境性能を確認した。

1. 後段酸化触媒はアンモニアスリップ防止について、大きな効果がある。また、SCR 触媒が極度に劣化した場合においても排出ガス悪化を抑制できることから技術指針では構造要件として求められることになった。

2. 評価を行ったシステムにおいては、試験モード以外の走り方においても顕著な排出ガス悪化はみられなかった。

3. 低温時においては、NO<sub>x</sub> のみ増加したが、特異的な悪化として問題となるレベルではなく、システムに障害等は起きなかった。

4. 評価を行った 4 種類のアンモニア測定法はいずれも一定水準以上の精度を有する。ただし応答性等の特性は異なるため、今後も目的に合わせた検討が必要である。

## おわりに

今回の試験を行うにあたり、「尿素 SCR 技術検討会」の宮本登座長をはじめ委員の方々に貴重な意見をいただいた。また、日産ディーゼル工業株式会社ならびに株式会社日産ディーゼル技術研究所、株式会社堀場製作所ならびに横河電機株式会社、その他実験の実施に多大な協力をいただいた関係各位にあわせて厚く謝意を表す。

## 参考文献

1) 鈴木ほか、「排出ガス中のアンモニア連続測定に関する研究」自動車技術会講演前刷集 20045287

2) Hori M and Oguchi M., "Feasibility Study of Urea SCR Systems on Heavy Duty Commercial Vehicles", SAE paper 2004-01-1944