

3. 自動車から排出される亜酸化窒素の排出傾向について

環境研究領域 ※鈴木 央一 石井 素

1. はじめに

亜酸化窒素（または一酸化二窒素、 N_2O ）は、赤外線を吸収し、かつ大気中での安定性が高いことから、 CO_2 の 310 倍の地球温暖化効果を有する。一方で、 N_2O は病院で麻酔に使用されるなど身近で健康に悪影響を与えることの少ない成分であり、これまで排出規制などは行われてきていない。しかし、昨今の地球温暖化防止に向けた取り組みへの意識が高まる中、 N_2O の排出動向は無視することができなくなっている。しかも自動車は、運輸分野における N_2O 排出の 90%を超える寄与率を有しており¹⁾、排出実態のより正確な把握や低減に向けた研究開発が求められる。

交通研では 1990 年代より地球温暖化効果に着目し、メタンと亜酸化窒素に関して測定評価や生成要因の解析を行ってきた。そこから N_2O は、排出ガスの浄化用後処理装置で生成する要素が大きいことがわかっている。近年の後処理を含めた排出ガス浄化システムの急速な進歩、変化は N_2O 排出に大きな影響を与えうるものである。そこでこうした状況における N_2O 排出傾向について示し、地球温暖化防止に向けたとりくみの一助とする。

2. 自動車全般の近年における N_2O 排出動向

ガソリンや軽油の消費量から容易に把握できる CO_2 排出量と異なり、 N_2O 排出量の算定には膨大な計測を要する。そこで京都議定書に定められた排出量算定を行うにあたっては、世界統一の原単位（1 台、1 km あたりの排出量）を用いることができる。しかし、低 N_2O 化へのとりくみを原単位に反映させるため、実測値に基づく原単位も使用できる。環境省では、平成 17～18 年度にかけて「温室効果ガス排出量算定方法検討会」を開催して、メタンや N_2O （他にもフロンなどを含めて）の排出実態をより高精度に把握することを行った。自動車に関しても、シャシダイナモ試験を行い、 N_2O 等の測定試験が行われた。同検討会の

表 1 '04 年の自動車からのメタン、亜酸化窒素排出量とその原単位見直しによる変化

	改訂前			原単位見直しによる改訂後		
	CH4	N2O	合計	CH4	N2O	合計
ガソリン車	149	4824	4973	168	2443	2611
ディーゼル車	42	758	800	50	726	776
LPG車	3	127	130	4	60	64

報告書¹⁾を元に作成したメタンと N_2O に関する原単位見直しによる年間排出量変化（'04 年）を表 1 に示す。これより、メタンについては、 N_2O より温暖化寄与は桁違いに小さく、重要性は 1 ランク低いといえる。 N_2O 排出における大きな変化は、ガソリンおよび LPG 車で排出量が改訂によりほぼ半減したことである。この減少分、約 2400Gg- CO_2 は、運輸分野における CO_2 を含めた温暖化ガス総量の約 1%に上る。 CO_2 の 1%の低減を求めて多くの努力が行われる中、とくに N_2O 低減方策を実施することなしに、原単位の見直しのみで CO_2 にも影響を与えるほどの減少をみたのである。

一方、ディーゼル車に関して、改訂前後で大きな変化はない。ただし、同検討会で調査を行った時期には平成 17 年 10 月に施行された新長期排出ガス規制適合車が未普及のため、尿素 SCR など NO_x 後処理装置を有する車両が対象となっていない。これらは N_2O 排出に大きな影響を与える要素であり、今後の温暖化負荷低減を図るにあたり考慮しなければならない。

N_2O 排出を巡るこうした近年の情勢の変化について、実際のデータを用いてみていくこととする。

3. ガソリン車における排出動向

ガソリン車における N_2O 排出の推移を示すものとして、表 2 に示す過去から現在に至る車両の N_2O 排出量を図 1 に示す。評価モードとしては、すべての試験車に共通の認証試験モードである 11（コールド）モードおよび 10-15（ホット）モードとし、計測には

FTIR 分析計（堀場 MEXA4000-FT）を用いて直接ガス計測し、CO₂ トレーサ法により定量化している。昭和 53 年規制適合の車両 A～E においては、車両 A が群を抜いて低い排出となっており、他の車両における N₂O 排出が、触媒等後処理装置により生成されていることを示している。試験モードの違いでは、11 モードの方が高いケースが多い。触媒組成等にもよるが、N₂O は一般に触媒温度で 250～350℃といった常用温度よりもやや低い領域で生成されることによる。車両 C は、触媒を床下のみに搭載したスポーツカーであり、10-15 モードであっても N₂O 生成温度域であることなどから、高い N₂O 排出が観測されたとみられる。こうした 53 年規制適合車に対し、新短期（'00）規制以降の車両は N₂O 排出が桁違いに低い。排出ガス規制強化と低排出ガス認定制度により、早期の触媒昇温など冷始動対策の強化や、空燃比制御の精緻化が図られた結果、とくに意図することなく N₂O についても大幅に改善された。現在の車両では、少量の排出があるエンジン出口における N₂O も浄化しているレベルに到達しており、温暖化負荷についても CO₂ の 0.2%相当以下となっている。

図 2 に、車両 E、H における 11 モードの N₂O 排出濃度履歴を示す。車両 E は三元触媒を持つ 53 年規制車の中では最も N₂O 排出の少ないものであるが、車両 H はそれより圧倒的に低く、ほぼ始動直後のアイドル時のみ検出された。加速時には排出ガス量が増加するため、同じ濃度でも量として増加することになる。車両 H では始動後最初の加速時で既に触媒が昇温した状態にあり、車両 E でみられるような高い排出がなく、圧倒的に少ない N₂O 排出量になった。規制強化等による冷始動対策が N₂O 排出抑制に大きく寄与したことを示唆している。

こうした排出ガス改善による副次的効果としての N₂O 低減が、前章のガソリン車の排出する N₂O による温暖化負荷低減につながっている。2004 年段階では新短期規制以降の車両はまだ普及途上であり、現在に至るまでさらに低減が進んでいるものとみられる。ただし、三元触媒が劣化すると N₂O が増加するという報告²⁾もあり、今後これらの車両の車齢が進んでも同等レベルが維持できるか調査していく必要はある。また長時間のアイドルを実施した場合に N₂O が急増した例などもあり、あらゆる状況で排出されないわけではない。しかし従来よりも大幅な低減傾向にあるこ

表 2 N₂O 測定試験車両諸元（ガソリン車）

記号	A	B	C	D
排気量 (L)	1.5	1.8	2.0	2.0
後処理装置	なし	酸化触媒	三元触媒	三元触媒
適合規制(年)	'78(※1)	'78	'78	'78
積算走行距離(km)	81400	99400	3200	340
記号	E	F	G	H
排気量 (L)	1.5	1.5	2.0	3.0
後処理装置	三元触媒	三元触媒	三元触媒	三元触媒
適合規制(年)	'78	'00	'00(3☆)	'05(4☆)
積算走行距離(km)	80000	※2	230	8150

※1 燃焼時の生成をみるために EGR 停止状態で試験

※2 各種試験のため、触媒を新品に交換

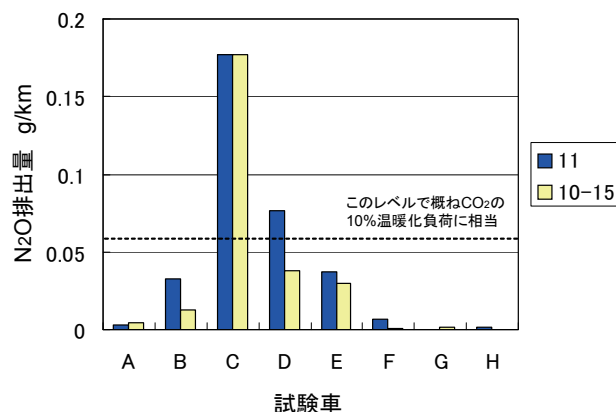


図 1 11 および 10-15 モードにおけるガソリン車の N₂O 排出量（車両 G の 11 モードは未測定）

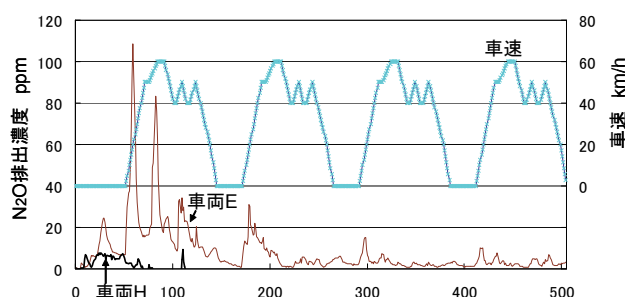


図 2 車両 E、H の 11 モードにおける N₂O 排出濃度

とは間違いなく、新たな低減方策を議論することが意味を失うほどに改善が進んでいる。

4. ディーゼル車における排出動向

ディーゼル車において後処理装置が一般化するのには、平成 15～16 年に行われた排出ガス規制強化（新短期規制）からである。それ以前のディーゼル車に関する N₂O 排出は、全般的に低く、かつ車両間の差も小さく、これまであまり取り上げられなかった。しかし、尿素 SCR と NO_x 吸蔵還元触媒に代表される NO_x 低減後処理装置の普及は、そうした状況を変える可能性を有している。

図3は、表3に示す諸元の供試車両における JE05 モードでの CO₂ と N₂O による温暖化負荷を、仕事率あたりで比較したものである。後処理を持たない車両 B では、N₂O の温暖化負荷が CO₂ の約 1% であるのに対し、PM 捕集機能を有する NO_x 吸蔵触媒を装備する車両 C ではそれが 10% 強、尿素 SCR 車では多少の違いはあるが 20% 前後に及んでいる。その結果温暖化負荷として比較した場合、NO_x 後処理を有する車両ではいずれも後処理なしの車両を上回る。したがって、従来の温室効果ガス計算では考慮されていなかったこうした後処理を持つ車両が増加すると、今後ディーゼル車のもたらす温暖化負荷は、CO₂ の減少傾向に反して増加する可能性があるといえる。

こうした N₂O の排出をもたらす要因に関して、これまでの研究³⁾ から、N₂O 生成プロセスの一つとして「アンモニアの酸化」が挙げられている。尿素 SCR の場合、排気中にアンモニアと酸素が豊富に共存しており、N₂O 生成に必要な要素が揃っている。そこでアンモニアに着目した解析を行うこととする。

尿素 SCR に関する現在の技術指針においては、SCR 触媒後段にアンモニアスリップ防止用の酸化触媒を装着することが求められている。これは酸化触媒によるアンモニア浄化効果は非常に大きく、SCR 触媒が劣化したり、尿素水の供給過多などの異常があった場合においても、有害物質であるアンモニアを最小限の排出に抑えるために有効だからである。しかし、浄化したアンモニアの一部は N₂O 生成につながる可能性がある。それに関して、新長期規制適合尿素 SCR システム搭載エンジンをエンジンベンチに設置し、後段酸化触媒の有無を変化させて試験した。

図4は、後段酸化触媒の有無による NO_x、N₂O、アンモニア排出率の変化を示したものである。酸化触媒を外すとアンモニア排出は大幅に増加し、酸化触媒のアンモニア浄化力が高かったことがわかる。一方、CO₂ の温暖化負荷の約 20% に相当していた N₂O 排出は、ほぼ 1/5 に低減した。この結果から、現在の尿素 SCR 車から排出される N₂O の約 80% は、NO_x 還元プロセスではなくアンモニアの酸化によるものといえる。図4では、アンモニアの増加量と N₂O の減少量が近接しているが、密度が異なるため、モル比で見ると酸化触媒により減少したアンモニアの約 30% に相当する N₂O が増加したことになる。後段酸化触媒の有無によるアンモニアの減少量に対する N₂O 増加

表3 N₂O 測定試験車両諸元 (ディーゼル車)

識別記号	A	B	C	D
吸排気系統	NA	TCl, EGR	TCl, EGR	TCl, EGR
排気量 L	8.0	13.1	4.0	13.1
最高出力 kW/rpm	147/2900	272/1800	110/3000	257/1800
燃料噴射システム	Jerk in-line	Unit injector	Common rail	Unit injector
車両総重量 kg	7965	24930	6035	21980
試験時走行距離 km	15100	143400	15000	4925
後処理装置	Retrofit DOC	None	DPNR	Urea SCR
適合排ガス規制 (年)	'94	'99	'03(4☆)	'05
識別記号	E	F	G	
吸排気系統	TCl, EGR	TCl, EGR	TCl, EGR	
排気量 L	13.1	9.2	12.8	
最高出力 kW/rpm	302/1800	221/2200	257/2000	
燃料噴射システム	Unit injector	Common rail	Common rail	
車両総重量 kg	24980	14905	23300	
試験時走行距離 km	50100	56300	25650	
後処理装置	Urea SCR	Urea SCR	Urea SCR	
適合排ガス規制 (年)	'05	'05	'05(☆)	

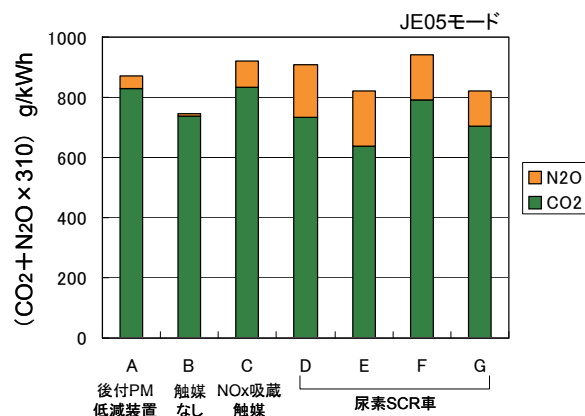


図3 重量ディーゼル車における仕事率あたりの地球温暖化負荷

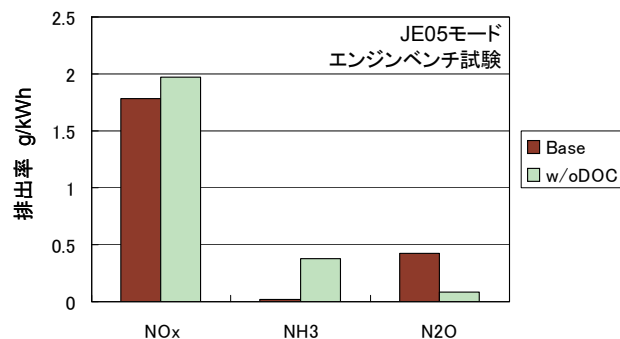


図4 JE05 モードにおける後段酸化触媒の有無による NO_x、N₂O、アンモニア排出率の変化

量の割合 (モル比) を、N₂O 転換率とした場合の、触媒出口温度と N₂O 転換率の関係を図5に示す。転換率は概ね 200~250℃ の範囲でピークとなる。図には、いくつかの試験モードで主に使用する触媒出口温度範囲も記載した。80km/h 都市間モードは、重量車燃費評価で使用するもので、高速走行を代表するものであるが、その場合には N₂O 転換率のより高い温度域を多用することになる。したがって、高速走行時には JE05 モード以上の N₂O 排出となる可能性がある。

5. 尿素 SCR 車における今後の課題

尿素 SCR 車では、低速度やアイドリングなど触媒温度の上昇する機会のほとんどない環境で運用される一部車両で HC 等の被毒により NO_x 排出が増加する可能性があることを報告している⁴⁾。今後車齢の高い尿素 SCR 車が増加していくと、それに加えて経時劣化、熱劣化、硫黄被毒等により、類似の NO_x 浄化性能低下が起こる頻度は高まると予想される。

図6は、車両 G において長時間アイドリングを行い、SCR 触媒を HC 被毒させることで NO_x 浄化性能を低下させた場合の、JE05 モードの NO_x と N₂O 排出率について示している。N₂O の生成が NO_x 還元によるものがメインである場合には、NO_x 浄化性能が低下し、還元量が減少すれば N₂O 生成も抑制される方向になるが、試験結果は逆に NO_x とともに N₂O 排出も増加している。これは、SCR 触媒の性能低下は、主にアンモニア吸着能力の低下に由来するものであるため、正常であれば SCR 触媒に吸着されるアンモニアが後段酸化触媒に入り込むことで、その一部が酸化されて N₂O となり、排出増加につながったとみられる。したがって、尿素 SCR 車における N₂O 排出は、使用過程で劣化の要素が加わった場合、さらに増加する可能性を有しており、そうした観点からの調査も必要である。

6. まとめ

自動車の N₂O 排出動向について以下にまとめる。

- (1) ガソリン車については、冷始動時の排出ガス対策などの進化により大幅な減少傾向にあり、運輸分野の温室効果ガス全体の 1% 以上の改善に寄与している。
- (2) ディーゼル車に関しては、NO_x 後処理装置の普及により大幅な増加が懸念される。尿素 SCR 車では、CO₂ の約 20% 温暖化負荷相当の N₂O 排出がみられたが、主にアンモニアの酸化により生成したものである。SCR 触媒が劣化した場合にはさらに増加する可能性があり、使用過程での変化も含めて考慮していく必要がある。

7. 謝辞

交通研におけるメタン、亜酸化窒素に関する研究は元交通研職員小高松男、小池章介両氏 の努力と先見性によるものであり、本稿もその延長である。また、使用したデータは、多くの各位の多大な協力のたまもの

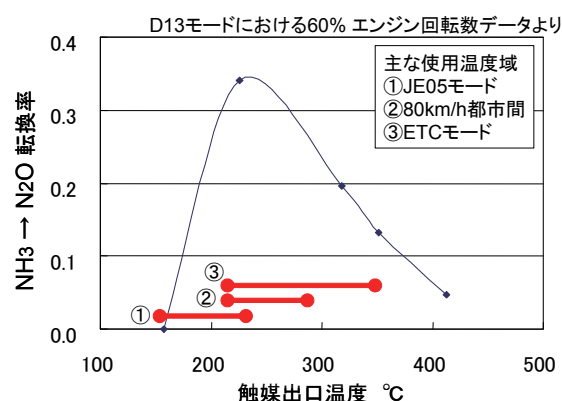


図5 触媒出口温度と酸化触媒によるアンモニアの N₂O 転換率の関係

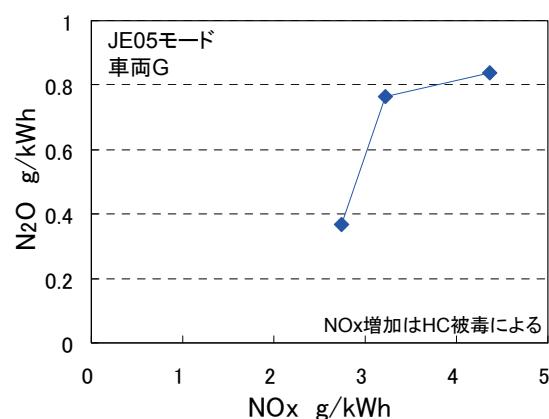


図6 SCR 触媒被毒時の NO_x と N₂O 排出率の関係

であり深謝したい。

8. 参考文献

- 1) 環境省温室効果ガス排出量算定方法検討会 検討結果、<http://www.env.go.jp/earth/ondanka/santeiho/kento/h1808/>
- 2) 小池、鈴木、石井、小高、「自動車から排出される N₂O 低減技術に関する研究 一第1報：触媒劣化による N₂O 排出増大要因の解析一」自動車技術会 1998 年秋季学術講演会講演前刷集 9839605
- 3) 小池、鈴木、小高、「自動車から排出される亜酸化窒素の排出挙動に関する研究 一第3報：三元触媒車から排出されるアンモニアと亜酸化窒素の FTIR 法による解析一」自動車技術会 1995 年秋季学術講演会講演前刷集 9540237
- 4) 鈴木、石井、酒井、藤森、「使用過程尿素 SCR 車の排出ガス性能と実環境改善に向けた課題」交通安全環境研究所フォーラム 2007 講演概要集