

海上技術安全研究所における 船舶用 SCR システムに関する研究

平田 宏一*、高木 正英*、岸 武行*、仁木 洋一*、
川内 智詞*、市川 泰久*、福田 哲吾*、稲葉 利晴**、
永井 建夫**、岩本 泉*、大橋 将太*、田淵 一浩***、
金子 純蔵*、村岡 英一****

Study on Marine SCR System at National Maritime Research Institute

by

Koichi HIRATA, Masahide TAKAGI, Takeyuki KISHI, Yoichi NIKI,
Satoshi KAWAUCHI, Yasuhisa ICHIKAWA, Tetsugo FUKUDA,
Toshiharu INABA, Tateo NAGAI, Izumi IWAMOTO, Shota OHASHI,
Kazuhiro TABUCHI, Junzo KANEKO and Eichi MURAOKA

Abstract

The exhaust gases from marine Diesel engines contain harmful substances such as NO_x, SO_x and particulate matter. These harmful substances cause adverse public health, acid rain and photochemical smog. Taking into account the aforementioned background, strengthening of regulation on the limit of NO_x emission have been being discussed at the International Maritime Organization (IMO) and the standard set forth in regulation 13.5.1.1 of MARPOL Annex VI which requires 80 % NO_x reduction (Tier III) is applied to the operation of a marine Diesel engine installed on a ship constructed on or after 1 January 2016. To meet Tier III, the Selective Catalytic Reduction (SCR) system is essential in addition to primary NO_x reduction measures meeting Tier II.

We have conducted research and development on urea based SCR systems for 4-stroke marine Diesel engines to establish practicable NO_x reduction technologies. This paper reports the result of catalyst block deterioration tests, numerical analyses on reducing agent spray and on the catalyst deterioration, and the onboard test for the SCR system.

* 動力システム系、** 元環境エンジンプロジェクトチーム、

*** 国土交通省海事局、**** 日本貿易振興機構

原稿受付 平成23年 9月 1日

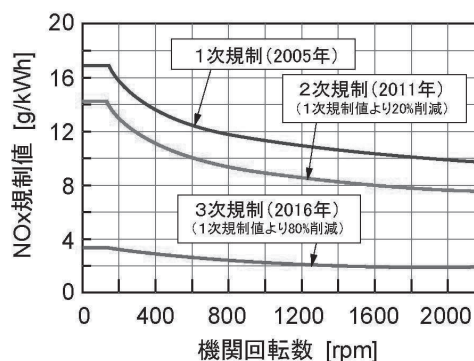
審査日 平成23年 10月 17日

目 次

1. まえがき	2
2. 尿素 SCR システムの構成と課題	2
2.1 SCR の基本構成と原理	2
2.2 船用 SCR システムの研究課題	3
3. 触媒単体試験による劣化・再生試験	3
3.1 マイクロリアクタの構造と特徴	3
3.2 試験方法	4
3.3 評価触媒の劣化特性	4
3.4 触媒の劣化・再生試験	5
3.5 まとめ	5
4. 還元剤噴霧の数値解析	5
4.1 計算モデルの概要	6
4.2 噴霧の分散性に及ぼす噴霧角の影響	7
4.3 尿素水の蒸発・熱分解に関する検討	7
4.4 まとめ	8
5. SCR の劣化・再生シミュレーション	8
5.1 シミュレーションモデルの概要	8
5.2 計算結果及び実験結果との比較	9
5.3 まとめ	10
6. SCR システムの基本性能	11
6.1 触媒寸法が脱硝性能に及ぼす影響	11
6.2 排ガス温度が脱硝性能に及ぼす影響	12
6.3 アンモニアスリップの排出特性	12
6.4 SCR の劣化特性	13
6.5 尿素量制御試験	14
6.6 まとめ	14
7. フィールド試験用 SCR システムの開発	14
7.1 SCR システムの構成	14
7.2 尿素水噴射システムの構成	15
7.3 尿素水噴射ノズルの開発	16
7.4 長時間運転における脱硝性能	17
7.5 まとめと課題	17
8. あとがき	18
謝辞	18
参考文献	18

1. まえがき

船舶の動力源として使われているディーゼルエンジンからは、NO_x（窒素酸化物）や SO_x（硫黄酸化物）、PM（粒子状物質）などの有害成分が含まれた排ガスが放出されている。これらの有害成分は、人体への影響の他、酸性雨や光化学スモッグの原因となる。そのような背景を受けて、IMO（国際海事機関）では段階的な NO_x 削減規制が検討されてきた。図－1.1 は IMO で採択されている NO_x 排出規制である。NO_x 排出率の規制値は

図－1.1 IMOによるNO_x排出規制

ディーゼルエンジンの定格回転数毎に決められており、2011年現在、2次規制（2005年に施行された1次規制に対して20%のNO_x削減）が施行されている。さらに、2016年には1次規制に対して80%のNO_x削減が要求される3次規制が施行される予定である。一般に、2次規制までのNO_x削減は、ディーゼルエンジンの燃焼改善等のいわゆるインエンジン技術で対応されている。一方、3次規制のNO_x削減は、インエンジン技術だけで対応することは難しく、SCR（Selective Catalytic Reduction、選択式還元触媒）と呼ばれる排ガス後処理装置が必要となる。

著者らはNO_x削減の実用技術の構築を目指して、船用4ストロークディーゼルエンジンを主対象とした尿素SCRシステムの研究・開発を進めてきた^{1) 2)}。本報では、触媒の劣化特性を調べるための触媒単体試験や還元剤噴霧や触媒の劣化・再生に関する数値解析、船用4ストロークディーゼルエンジンを用いた尿素SCRシステムの脱硝性能試験、さらに実海域におけるSCRシステムのフィールド試験の結果について報告する。

2. 尿素SCRシステムの構成と課題

2.1 SCRの基本構成と原理

図－2.1に尿素SCRシステムの基本構成を示す。排気管中に触媒を取り付け、その上流から尿素水の噴霧を吹き込む。尿素水は排ガスの熱によって分解され、アンモニアに変化する。そして、触媒反応によって、NO_xとアンモニアは無害な窒素と水に変換される。一般に、船舶用SCRには、格子状をしたチタニア・バナジウム系の触媒が用いられる（図－2.2）。

還元剤には、尿素水以外にもアンモニア水、あるいはアンモニアガスを用いることができる。図－2.1中に記載した化学反応式からもわかるよう

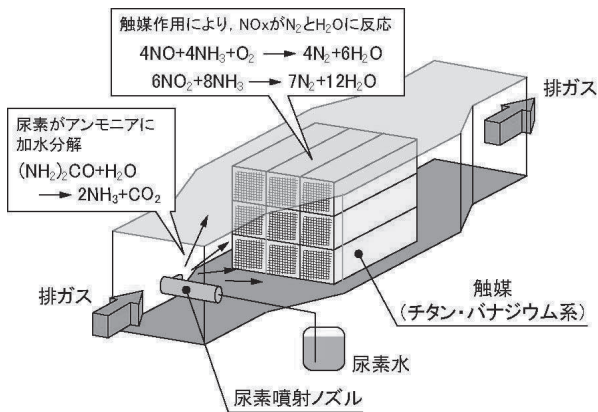


図-2.1 SCRシステムの基本構成

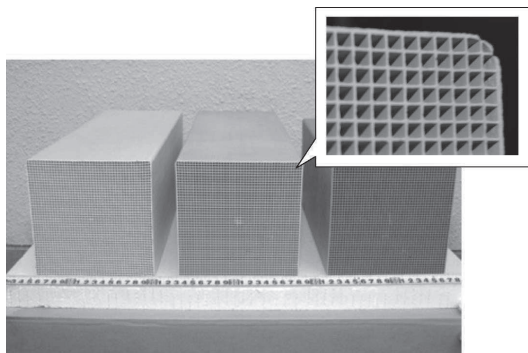


図-2.2 チタニア・バナジウム系の触媒の外観

に、還元剤にアンモニア水、あるいはアンモニアガスを用いた場合、尿素水が分解する過程が不要となる。そのため、尿素水を用いる場合と比べて、反応に要する時間を短くでき、SCRシステムの小型化や脱硝性能の点で有利になると考えられる。しかし、船舶にSCRを適用する際には、刺激臭があり有毒なアンモニアを船上で取り扱うのは難しいため、尿素水の使用が有望とされている。

一方、尿素水は、100℃程度の温度で結晶化する他、200℃程度の温度でシアマル酸などの尿素由来の固形物を生成するなどの特性がある。そのため、噴射ノズルの閉塞や排気管への固形物の付着を防止する等の対策が必要となる。

2.2 船用SCRシステムの技術課題

触媒の脱硝性能は、排ガス温度や触媒の寸法に大きく影響を受ける。船用4ストロークディーゼルエンジンの排ガス温度は300～350℃程度であり、2ストロークエンジンの排ガス温度(200～250℃程度)よりも高く、触媒反応には有利な温度である。一方、SCRを船舶に搭載する場合、その設置スペースを最小限にするために、触媒寸法を可能な限り小さくすることが望まれる。触媒寸法は、触媒脱硝性能や劣化特性、さらには排ガスの圧力損失等を踏まえて、決定する必要がある。

また、触媒で反応しきれないアンモニアや還元剤の過剰噴霧に起因する余剰アンモニアは大気へと放出される(アンモニアスリップ)。アンモニアは刺激臭のある有毒ガスであり、その放出を最小限に抑えなければならない。すなわち、アンモニアスリップを防止するための十分な脱硝性能と適切な還元剤噴射制御が必要となる。

さらに、船用で多く用いられている燃料である重油に含まれる硫黄成分は、触媒の劣化の原因となるため、その対応技術が必要不可欠である。

以上のような技術課題を踏まえて、触媒の劣化特性を調べるための触媒単体試験や船用4ストロークディーゼルエンジンを用いた尿素SCRシステムの脱硝性能試験、さらに実海域におけるSCRシステムのフィールド試験等の研究開発を進めている。

3. 触媒単体試験による劣化・再生試験

船用で多く用いられている重油には硫黄が多く含まれており、また、船用ディーゼルエンジンの排ガス温度は、エンジンの熱効率の向上に伴い低下している。上述の通り、このような条件でSCRシステムを適用する場合、触媒の劣化が問題となる。そのため、排ガスを強制的に昇温させる等、触媒の劣化を防止する対策が講じられることが多いものの、触媒の船用への適用を目指したSCRの劣化特性や再生方法についての研究は少ない。

本章では、マイクロリアクタと呼ばれる触媒単体試験を行うための装置(図-3.1)を用いて、触媒の劣化・再生特性について実験的に調べた結果について述べる^{3)・5)}。

3.1 マイクロリアクタの構造と特徴

図-3.1に示すマイクロリアクタは、少量の触媒を電気炉で一定温度に保ち、そこに少量で一定

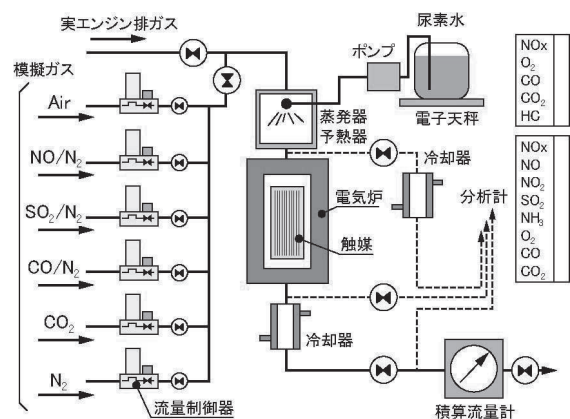


図-3.1 マイクロリアクタの構造

量の模擬排ガスを通せるようにした小型の反応炉である。本試験装置を用い、触媒前後の NO_x 濃度の変化をガス分析機で計測することで脱硝性能が確認できるので、詳細なデータを収集できる。

船舶用 SCR システムの研究開始当初には、本マイクロリアクタを用いて、各種脱硝触媒の基礎データを収集し、その脱硝性能の温度依存性等を詳細に調べた⁵⁾。以下に述べる触媒の劣化・再生特性は、模擬排ガスの温度や成分を任意に設定できるといったマイクロリアクタの特徴を活かした試験結果である。

3.2 試験方法

評価用触媒として、硫黄分が排気ガス中に多く含まれても永久被毒が生じにくいチタニア・バナジウム系の脱硝触媒を用いている。評価に用いた触媒は 1 辺 150 mm あたり 45 セルのものであり、これを約 20 mm 角の正方形断面で長さ約 200 mm に加工しマイクロリアクタに設置している。模擬排ガスの流量は毎分約 21 L とし、空間速度 (SV 値、排ガス流量[m³N/h]を触媒体積[m³]で除した値) が 25000 h⁻¹ となる条件で実験を行っている。

模擬排ガスは、船用ディーゼルエンジンの排ガス成分を模擬し、窒素をバランスガスとして NO が 1500 ppm、O₂ が 13 %、CO₂ が 10 %、CO が 400 ppm、H₂O が 10 % となるベースガスに、実験条件に応じて 0~800 ppm の SO₂ を加える。

H₂O 成分を除いた成分のガスは、ガスボンベ及び圧縮空気からのマスフローコントローラによって流量を調整することにより生成される。生成された模擬排ガスは蒸発器において尿素水と混合される。混合された尿素水は分解されアンモニアとなる。供給される尿素量は、尿素水が加水分解によりアンモニアに変化する際、模擬排ガス中の NO と過不足なく反応する量 (当量比 100 %) である。尿素水の濃度は、尿素水が蒸発して模擬排ガスと混合される際に、模擬排ガス中の H₂O 濃度が 10 % となるように設定する。その後、模擬排ガスは、設定温度に保たれた触媒を通過し、触媒表面上で脱硝が行われる。

模擬排ガスの触媒通過前後の NO 濃度は、排気ガス分析計 (HORIBA MEXA-1600DEGR) により測定し、脱硝率 (反応した NO 濃度と触媒前の NO 濃度との比) を調べる。

3.3 評価触媒の劣化特性

図-3.2 に 100 時間連続脱硝運転時の脱硝率の変化 (劣化) の一例を示す。計測データは、排ガス分析計の時間的変動が安定した後の指示値であ

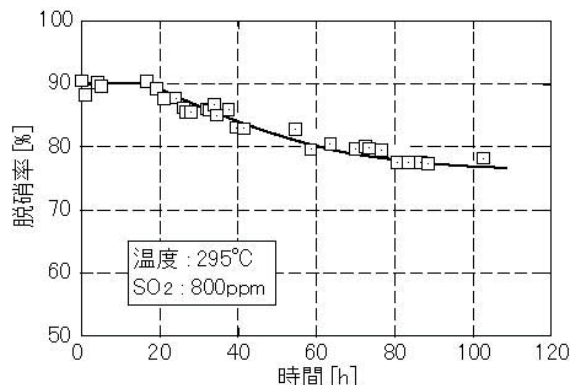


図-3.2 触媒劣化試験結果の一例 (100 時間)

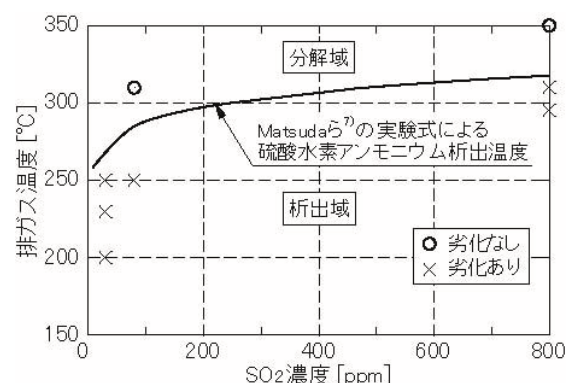


図-3.3 SO₂ 濃度及び模擬排ガス温度と触媒劣化の関係

る。これより、最初の 20 時間程度までは脱硝率はほぼ一定であるが、その後、徐々に脱硝率が低下していることがわかる。

触媒の劣化の有無は、その使用状況によって判断基準が異なる。以下、100 時間の脱硝運転を行い、1 % を越えた脱硝率の低下が確認された場合を劣化が生じたものと便宜上定義する。

図-3.3 は、模擬排ガスの SO₂ 濃度と模擬排ガス温度との関係を表した試験結果であり、図中に劣化の有無を記号により記している。これより、触媒は、SO₂ 濃度が低いほど低い温度でも劣化しないことがわかる。一方、実際の船用ディーゼルエンジンの排ガスをマイクロリアクタに引き込み、劣化させた触媒の付着物を化学分析したところ、付着物は硫酸水素アンモニウムが主成分であることが確認されている。図-3.3 には、Matsuda による硫酸水素アンモニウムの析出温度⁶⁾を図示しており、劣化の有無の範囲と硫酸水素アンモニウムの析出の有無の範囲は概ね一致していることがわかる。なお、別途実施したイオンクロマトグラフィによる分析から硫酸イオン濃度は触媒の劣化とともに増加傾向にあることが確認されている。

このことから、触媒の劣化の原因は、硫酸水素アンモニウムの析出による触媒表面の被覆によるものと考えられる。

3.4 触媒の劣化・再生試験

触媒表面に析出し、触媒を劣化させている硫酸水素アンモニウムは、高温にすると揮散し、触媒表面から離れ、脱硝性能が回復すると考えられている。そこで、温度を 200℃、SO₂濃度を 800 ppm とした模擬排ガスで 6 時間脱硝させて触媒を劣化させた後、温度を 350℃、SO₂濃度を 800 ppm とした高温模擬排ガスで 7 時間脱硝させながら再生運転を行う劣化・再生試験を実施する。この再生時間は実運転時に 1 日で再生作業を済ませることを想定して設定している。さらに、再生後の脱硝率は、温度を 200℃とし、新たな触媒の劣化を生じさせないように SO₂を含まない模擬排ガスで確認する。図-3.4 は、一連の劣化・再生試験の結果であり、試験終了後の脱硝率は、劣化させる前の状態まで、ほぼ回復していることが確認できる。なお、同図における初期脱硝率は、SO₂を含まず劣化が生じない模擬排ガスにおいて、マイクロリアクタによって別途計測した値である。

劣化した触媒の再生方法を詳細に調べるため、上記の劣化・再生試験とほぼ同じ試験方法で、再生運転時の模擬排ガスの温度と SO₂濃度を变化させた試験を行った。図-3.5 は、SO₂濃度を 30 ppm 及び 800 ppm とした場合の模擬排ガス温度に対する、1 日で再生作業を済ませることを想定した再生時間 7 時間での再生度の試験結果である。ここで、再生度とは、劣化後再生運転された後の脱硝率を劣化前の 200℃における脱硝率で除した値として定義している。これより、SO₂濃度が 30 ppm の場合は温度 320℃で、SO₂濃度が 800 ppm の場合は 350℃で脱硝率がほぼ劣化前の状態まで回復していることがわかる。

3.5 まとめ

本章では、チタニア・バナジウム系脱硝触媒を用い、排ガス中に SO₂が存在する場合の劣化及び高温模擬排ガスによる触媒の再生方法に関して実験的に調べた。その結果、劣化した触媒は 320～350℃程度の高温模擬排ガスによって脱硝運転を行うことで、劣化前の脱硝性能まで回復することが確認できた。したがって、本再生方法は、船用 SCR システムの運転方法として有用であるものと考えられる。

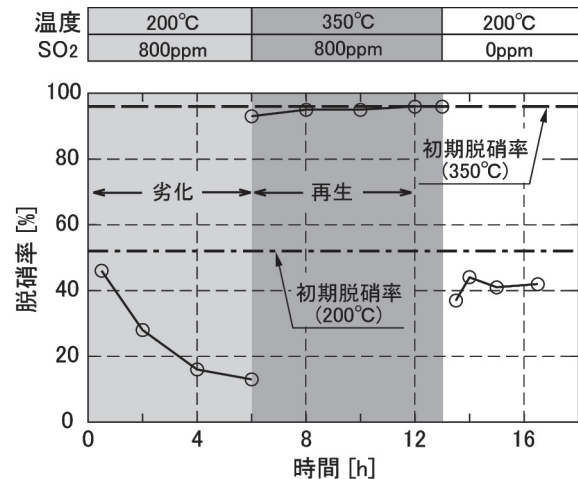


図-3.4 劣化・再生試験の結果

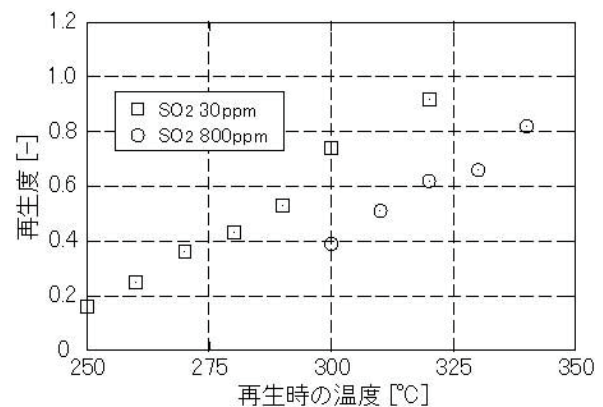


図-3.5 温度に対する再生度の試験結果

4. 還元剤噴霧の数値解析

尿素 SCR において触媒の脱硝性能を向上するためには触媒反応の活性度を上げることに加えて、触媒体積を有効に使用することが求められる。すなわち、還元剤として供給される尿素水の排気管断面における分散性を促進することが重要である。また、C.S.Sluder ら⁷⁾は、還元剤に尿素水とアンモニアの 2 種類を選び、それらが還元剤として機能せず未反応のまま触媒出口から排出されるアンモニアを計測することによって、尿素水を使用した方が、アンモニアスリップが増大する傾向にあることを示している。これは、尿素水からアンモニアへの分解が不十分な際に生じる問題について表したものであり、アンモニアスリップを最小限に抑えるためにも、触媒を搭載する際のノズル・触媒間距離で、尿素水液滴からアンモニアへの分解が十分促進されるよう尿素水液滴の蒸発・分解についても検討することが必要であると考えられる。以上の検討に基づき本章では、ノズルから噴

射される尿素水が、蒸発過程を伴いながら排気管内を飛散していく過程について、流れの進行方向とそれに直角な方向のみを考慮した2次元簡易モデルを作成し、それを用いて粒径、噴射角度を変更して噴霧挙動に関する数値解析を行い、排気管内における尿素水の分散性および分解過程について検討を行った⁸⁾。

4.1 計算モデルの概要

図-4.1 に計算方法の概念図を示す。計算モデルは、円筒形の排気管を想定して管軸方向 z とそれに直角な半径方向 r からなる2次元 r - z 座標系を考える。ノズルより管軸方向に対して角度 θ 、速度 v_d で噴射される尿素水について、液滴径 d_d の球形をした液滴がノズルから噴射されるものとして、 z 軸方向に一樣な r 軸方向気流速度 v_g における液滴の軌跡を次式(1)の運動方程式から求める。

$$m_d \frac{d\vec{v}_d}{dt} = C_D \frac{1}{2} \rho_g |\vec{v}_g - \vec{v}_d| (\vec{v}_g - \vec{v}_d) A_f \quad (1)$$

ここで、 m_d は液滴質量、 $\vec{v}_d$ 、 $\vec{v}_g$ はそれぞれ液滴、気相速度、 ρ_g は雰囲気相密度、 A_f は液滴投影面積である。

C_D は液滴の抗力係数であり Re 数の関数として次式(2)、(3)で与える。

$Re < 1000$:

$$C_D = \frac{24}{Re} \left(1 + \frac{Re^{2/3}}{6} \right) \quad (2)$$

$Re > 1000$:

$$C_D = 0.424 \quad (3)$$

液滴は常に球形を保ち、気流速度は液滴の運動による影響を受けないものとして計算を行う。また、飛翔する液滴の分裂および合体は無視する。

液滴の運動に蒸発過程を考慮するため尿素水液滴の蒸発モデルを導入する。排気管内で想定される温度条件下において、尿素水からアンモニアが生成される過程について、Koebel ら⁹⁾はその反応過程が下式(4)~(6)となることを示している。

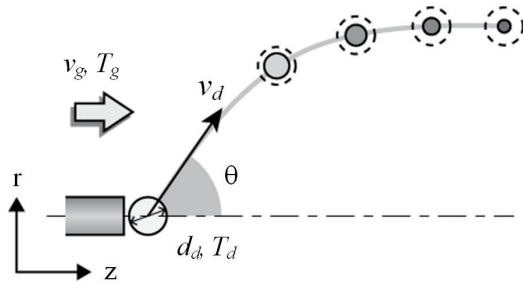
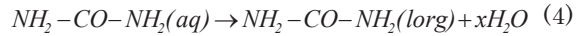
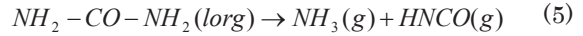


図-4.1 計算方法の概念図

・尿素水から水の蒸発



・尿素の熱分解



・イソシアン酸の加水分解



この反応過程に基づき、尿素水液滴の蒸発過程では、まず先に水のみが蒸発していくと仮定する。液滴の蒸発モデルについては、単一液滴の蒸発計算等で用いられる Spalding ら¹⁰⁾のモデルを採用し、次式(7)~(9)を用いて液滴の蒸発過程について計算を行う。

$$\frac{dm_d}{dt} = \pi d_d (\rho_g D) Sh_0 \ln(1 + B_M) \quad (7)$$

$$\frac{dT_d}{dt} = \frac{6\lambda Nu_0}{\rho_d d_d^2 c_{pd}} (T_\infty - T_d) \frac{\ln(1 + B_M)}{B_M} + \frac{3}{d_d c_{pd}} H_L \frac{dd_d}{dt} \quad (8)$$

$$B_M = \frac{Y_{ws} - Y_{w\infty}}{1 - Y_{ws}} \quad (9)$$

ここで、 D は拡散係数、 Sh_0 はシャーウッド数、 T_d は液滴温度、 λ は熱伝導率、 Nu_0 はヌセルト数、 ρ_d は尿素水液滴密度、 c_{pd} は尿素水の定圧比熱、 H_L は蒸発潜熱、 Y_w は気相中における水の質量分率、添え字の ∞ 、 s はそれぞれ雰囲気、液滴表面を表す。これらの計算過程で必要とされる尿素水溶液の蒸気圧 p_d 、密度 ρ_d 、比熱 c_{pd} 、についてはそれぞれ文献^{11)~13)}を参考にして尿素水液滴内における尿素濃度の関数式として次式(10)~(12)より求めた。

$$p_d = p_{dw} \frac{1}{10^{\frac{n}{3.2N}}} \quad (10)$$

$$\rho_d = \rho_{dw} (1.0 + 0.2658 W + 0.0330 W^2) \quad (11)$$

$$c_{pd} = \Phi_0 + ay^{1/2} + by - cy^{3/2} \quad (12)$$

p_{dw} は水の蒸気圧、 n は液滴内の尿素モル数、 N は液滴内における水のモル数、 ρ_{dw} は水の密度、 W は液滴内の尿素的質量分率である。 y は、液滴内の重量モル濃度 (溶媒 1kg に対する溶質のモル数)、 Φ_0 、 a 、 b 、 c は尿素水の温度および液滴内の尿素濃度によって変化する実験定数である。実測値が $y < 17.567$ 、 $T_d < 40^\circ\text{C}$ の範囲までしかないため、 $y > 17.567$ 、 $T_d > 40^\circ\text{C}$ の範囲では、それぞれ $y = 17.567$ 、 $T_d = 40^\circ\text{C}$ のときの値を用いた。

尿素の熱分解・加水分解過程に関して、Yim ら¹⁴⁾は、気相中で起こりうる反応は式(4)、(5)までで

あり、式(6)の反応については主として触媒表面上で起こることを示している。そこで、ここでは尿素的分解過程について式(5)の尿素的熱分解までを考え、尿素的熱分解に要する時間を Yim らの実験によって得られた反応速度定数 k [1/s]を用いて次式(13)、(14)から求めた。

$$\frac{dC_u}{dt} = -kC_u \quad (13)$$

$$k = 4.9 \times 10^3 \exp(-5505 / RT_g) \quad (14)$$

ここで、 C_u は尿素的濃度、気体定数については $R=1.986\text{kcal/molK}$ とした。

本研究では計算を通じて、尿素水濃度を 40wt%、尿素水温度を 20℃、雰囲気圧力 0.10MPa、気流速度 35.0m/s、雰囲気気相中の水の質量分率を 6% とした。

4.2 噴霧の分散性に及ぼす噴霧角の影響

還元剤の分散性向上を図るためには、ノズルの性能から決まる噴射速度で排気管の半径方向に可能な限り噴霧を広げられるようノズルの噴霧角を適切にする必要がある。図-4.2 は、噴射時の液滴径を 100 μm 、噴射速度を 17.5、35.0、70.0m/s とした場合、噴射角度に対する液滴が半径方向に到達する距離の最大値 r_{max} の計算結果である。雰囲気温度は 250℃とした。同一の噴射速度では、 θ の増加に伴い液滴の r 軸方向の速度成分が増加するため r_{max} は増加する。つまり、同一の噴射速度では噴霧角を広角にすることで噴霧の分散性を高めることができる。しかしながら、 θ の増加に対して r_{max} は単調増加とはなっておらず、 r 軸方向成分の噴射速度が最大となる $\theta=90 \text{ deg.}$ のときよりも小さい噴射角度で r_{max} は最大となった。これは、液滴が z 軸方向の速度成分を持つことで、液滴と気流との間の相対速度が小さくなり、液滴の軌跡を計算する式(1)右辺第 1 項の液滴に働く抗力が小さくなるからである。つまり、液滴に働く抗力の減少と液滴の r 軸方向成分の噴射速度の大きさとの関係から、 r_{max} が最大となる噴射角度が 90deg.よりも小さくなっている。また、本計算条件の範囲内では θ が 70deg.以上では、噴射速度に関係なく r_{max} の差がほとんどみられなかった。このことから、ノズルの噴霧角を広角側で大きくすることによる分散性向上の効果は小さいと考えられる。

4.3 尿素水の蒸発・熱分解に関する検討

尿素 SCR では、ノズル・触媒間の限られた距離で尿素水を可能な限りアンモニアへと分解できる

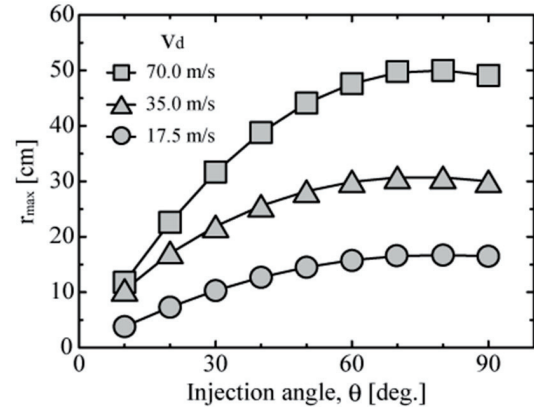


図-4.2 噴射角度に対する半径方向到達距離の計算結果

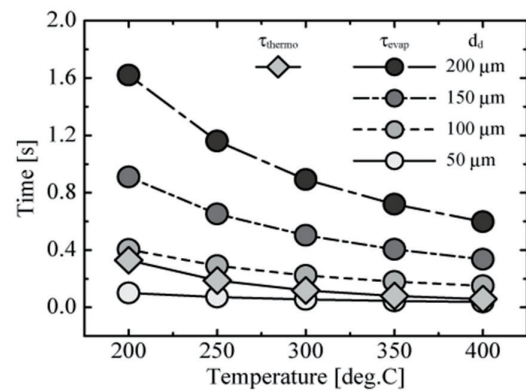


図-4.3 τ_{evap} への液滴径の影響と τ_{thermo} と τ_{evap} に及ぼす温度の効果

ように尿素水を供給することが望ましい。そこで、気相中の尿素水の蒸発・熱分解過程について、単一液滴における尿素水の蒸発に要する時間と尿素的熱分解に要する時間を計算し、それらの結果に基づき気相中の尿素水の分解を促進するための手法について検討した。式(7)~(9)による尿素水液滴の蒸発計算においては、尿素水液滴径を 50、100、150、200 μm 、 z 軸方向に対する噴射角度 θ を 0deg.、雰囲気温度を 200℃~400℃とした。なお、尿素水の蒸発に要する時間は、尿素水液滴を構成する水分のうち 95%が蒸発するまでの時間として定義し、これを τ_{evap} として表記した。また、尿素的熱分解に要する時間の計算は式(13)により、尿素濃度を 400ppm とした。すなわち、排気管内の尿素的濃度むらを無視し、完全に均質な尿素的混合気を仮定している。なお、尿素的熱分解に要する時間は、尿素濃度の初期条件に対して 99%の尿素がアンモニアとイソシアン酸に分解したときの時間として定義され、 τ_{thermo} と表記する。各液滴径に対する τ_{evap} および τ_{thermo} それぞれと温度との関係について整理した結果を図-4.3 に示す。雰囲気温度が増加するにつれて τ_{evap} および τ_{thermo} は共に

減少する。 τ_{evap} と τ_{thermo} の比較をすることで、尿素の熱分解に要する時間は、液滴径が $50\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲にある尿素水液滴の蒸発に要する時間に相当することがわかる。また、同一の雰囲気温度であったとしても、液滴径を小さくすることで大幅に τ_{evap} を短縮することが可能となることがわかる。

4.4 まとめ

本章では、ノズルから噴射される尿素水が、蒸発過程を伴いながら排気管内を飛散していく過程について、流れの進行方向とそれに直角な方向のみを考慮した2次元簡易モデルを作成し、粒径、噴射角度等を変更した噴霧挙動に関する数値解析を行い、それらが尿素水の分散や分解過程に及ぼす影響について述べた。解析結果によって予測された知見について以下に記す。

- (1) ノズルの噴霧角を広角にすることで、排気管の半径方向における噴霧の分散性を促進できるが、広角側で噴霧角を大きくすることによる分散性向上の効果は小さい。
- (2) 尿素水液滴の蒸発時間は同一雰囲気条件であっても液滴径を小さくすることで大幅に短縮することが可能であることから、尿素の蒸発・分解時間を短縮する上で、液滴の小粒径化は有効である。

5. SCRの劣化・再生シミュレーション

船用SCRの実用化のためには、燃料中に硫黄成分を含有していることが原因で生成される酸性硫酸による触媒の劣化特性や再生方法の詳細な検討が必要不可欠である。しかし、これらの検討の手段として第3章で示したようなマイクロリアクタによる実験を行おうとすると非常に長い時間がかかることや温度や排ガス成分等のパラメータが非常に多いことから、数値解析による予測が有効な手段になると考えられる。SCRにおける数値解析は、数多く行われている。例えば、B. Roduitら¹⁵⁾は脱硝反応経路の触媒温度による違いを調べ、E. Tronconiら¹⁶⁾は実験結果を基に触媒中の SO_2 酸化反応を予測している。しかし、触媒の劣化を含めた計算を行っている例は少なく、船用ディーゼルエンジンを想定した比較的低排気温度で、高硫黄含有燃料を用いた場合を対象にして検討している例は見られない。そのため、本研究では、第3章で述べたマイクロリアクタを用いたチタニア・バナジウム系触媒に関する実験結果に加え、劣化・再生シミュレーションを実施している。本節

では、触媒の脱硝反応を再現できる簡易な劣化・再生シミュレーションモデルの構築、同モデルの有効性の確認、それを用いた触媒の劣化状況の検討について記す¹⁸⁾。

5.1 シミュレーションモデルの概要

計算は触媒内の反応のみを考慮した簡易的なモデルを用いている(図-5.1参照)。触媒中の各物質は流れ鉛直方向に十分拡散し、流れ方向のみに変化すると仮定する。また、還元剤である尿素水の加水分解のプロセスについては考慮せず、すべてアンモニアとして触媒に導入されるものとする。 NO_x については、 NO のみを対象とし、考慮する物質は、 NH_3 、 NO 、 SO_2 、 SO_3 、 H_2O 、 N_2 、 O_2 、 HN_4HSO_4 (硫酸水素アンモニウム、酸性硫酸)の8種類である。

触媒反応計算は、触媒を流れ方向に分割したブロックごとに行う。流量は触媒を流れ方向に分割した各ブロックに存在できる時間毎に分割され、そのブロックに存在する流量(体積)に対して触媒反応計算を行う。計算された成分の中で酸性硫酸のみがそのブロックに残留し、その他の成分は次のブロックに輸送される。なお各ブロックでの滞留時間は、空間速度(SV)の逆数として定義した。以上のように、SVにより決められた時間、温度、反応計算に用いる各成分の濃度がパラメータとなる。

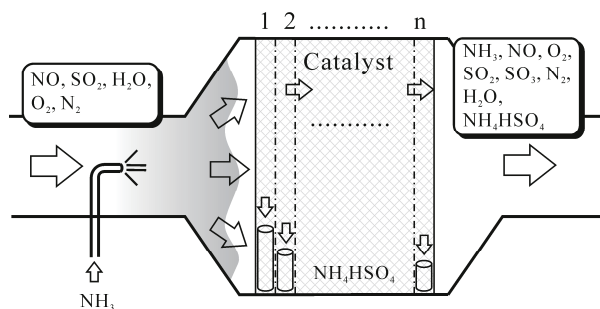


図-5.1 触媒反応モデル概念図

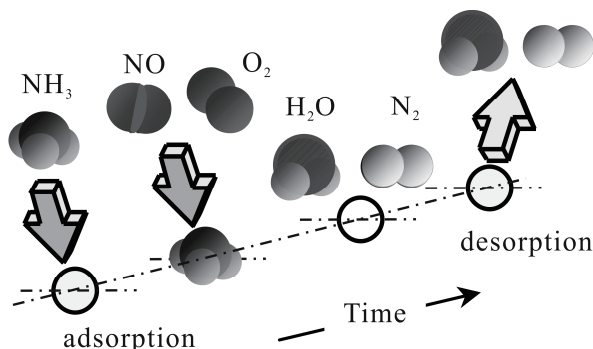
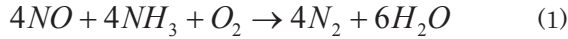
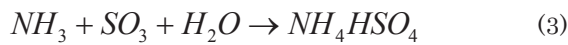


図-5.2 脱硝反応の概念図

計算を行っているのは、触媒中の反応のみであり、反応モデルとしては、1) 脱硝反応、2) SO₂ 酸化反応、3) 酸性硫酸析出・分解とそれに伴う脱硝性能劣化の3つを考える。1)の脱硝反応は、Standard SCRと呼ばれるNOとNH₃が1:1で反応する式(1)を採用する。図-5.2に反応の概念図を示す。



2)のSO₂酸化反応及び3)の酸性硫酸析出・分解反応については、以下の式を採用する。



式(1)及び式(2)の解析には、以下の反応速度式を用いている。

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = -k_c A_p \frac{K_{NH_3} C_{NH_3}}{1 + K_{NH_3} C_{NH_3}} C_{NO} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{SO_2}}{dt} = -k_s A_p \frac{C_{O_2}^{\alpha_{O_2}} C_{H_2O}^{\alpha_{H_2O}}}{1 + K_{NO} C_{NO}} (1 + K_{NO} C_{NO}) C_{SO_2} \quad (5)$$

k_c はNOに関する反応速度定数[m³N/m²h]、 C は体積濃度[m³/m³]、添字はガス成分、 A_p は触媒の比表面積比[m²/m³]、 K_{NH_3} はNH₃吸着平衡定数を表す。 k_s はSO₂に関する反応速度定数、 α_{O_2} 、 α_{H_2O} はO₂、H₂Oに関する反応次数、 K_{NO} 、 K_{NH_3} はNO、NH₃に対する係数である。各定数についてはチタニア・バナジウム系触媒を用いた第3章の実験結果より求めた値を用いている。酸性硫酸の析出は、酸性硫酸の触媒上での反応や反応速度論的な検討は行われていないため、本モデルでは平衡論的な手法によって酸性硫酸析出を定式化している。式(3)に関する温度と分圧から求められる平衡式を式(6)、(7)に示す。

$$K = p_{NH_3} p_{SO_3} p_{H_2O} \quad (6)$$

$$\log K = \frac{-81530}{4.574T_a} + 5.25 \log T_a + 10.5 \quad (7)$$

K は平衡定数、 p は各成分の分圧、 T_a は雰囲気ガス温度を示している。式(6)で示される平衡定数は各ブロックにおけるNH₃、SO₃、H₂O濃度から、式(7)は初期条件として決められている温度によって求められている。両式から求められる平衡定数は等しくならなければならない。そのため、各

ブロックにおいて式(6)の平衡定数が式(7)のものより大きい場合に、両者が等しくなるようにNH₃、SO₃、H₂O濃度を減少させ、酸性硫酸を析出させている。なお、各濃度は式(3)に示されるように等モルで減少する。

5.2 計算結果及び実験結果との比較

図-5.3は計算結果の一例であり、長時間運転時の脱硝率の変化を示している。触媒温度は200、230、250℃、SO₂濃度は30、80ppm、尿素当量比 $\alpha=1$ としている。本モデルにおいて、触媒の劣化は酸性硫酸の析出で表されている。雰囲気ガス成分や温度等の様々な条件によって析出の有無は変わってくるが、どの条件でもマイクロリアクタによる実験結果(3.3節参照)とほぼ一致している。なお、式(4)、(5)等に用いられているモデル定数は、前述のように各反応に対する実験結果、例えば式(4)のNO反応に対する α の影響等を用いて個別に求めている。触媒の劣化特性予測はこれらの個別の反応モデルの組み合わせによって行われているため、実験結果との一致は構築したモデルの有効性を表しているといえる。

図-5.4は、排ガス温度及びSO₂濃度を変更した時の脱硝率の時間変化を示す。これより、低温

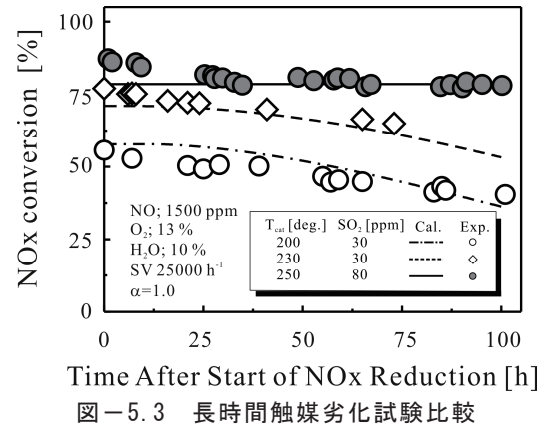


図-5.3 長時間触媒劣化試験比較

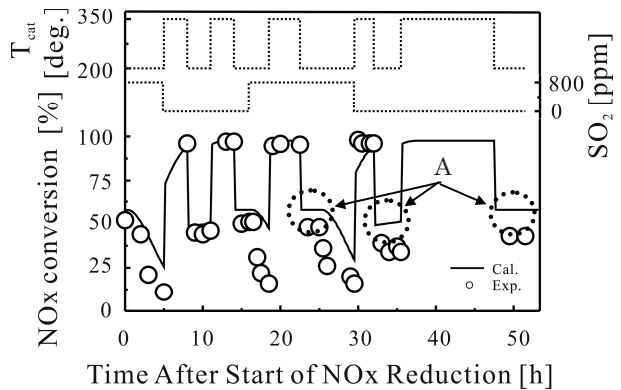


図-5.4 触媒温度、SO₂濃度変更による脱硝率の時間変化

時（200℃）の脱硝率の低下、高温時（300℃）の触媒の再生をほぼ再現できていることが確認できる。しかし、図内点線丸印 A で示す計算における 22.5 時間以降の再生運転後の回復状況は、脱硝率が約 50%と脱硝開始における低温時の性能劣化がない状態での値まで完全に再生できているが、実験結果では若干脱硝率が低下している。この原因は通常 50 時間程度で触媒被毒が起こることは考え難く¹¹⁾、実験の計測誤差であると考えられる。

図-5.5 は、触媒の相対的な体積を表す SV 値を変更し、排ガス温度 250℃、SO₂ 濃度 800ppm で 8 時間運転した時の脱硝率の変化を計算した結果である。比較用に初期の結果を併せて示す。これより、この条件では酸性硫酸析出による劣化が生じることがわかる。初期の結果では若干ではあるが SV 値の低下によって脱硝率は向上している。SV 値は触媒滞留時間の逆数を表すため、SV 値が小さくなれば排ガス滞留時間が増加し、反応時間も大きくなることが原因である。劣化する割合も SV 値が小さくなると減少している。これは、SV 値の低下によって計算における各ブロックでの NH₃ 濃度が低下すると、式(5)から SO₂ 酸化反応速度が減少し SO₃ が生成されにくくなるため、酸

性硫酸が析出し難く劣化が起こりにくくなっていることが原因であると考えられる。

次にエンジン側での NO_x 濃度に対して、触媒の劣化がどのような影響を受けるかを調べた。図-5.6 は出口 NO_x 濃度を一定になるように NO_x、NH₃ 濃度を変更したときのアンモニアスリップ濃度の時間変化を示す。アンモニアスリップの時間変化は触媒劣化の指標になると考えられる。尿素当量比 α は 0.8~0.85 の 3 条件である。どの条件でも脱硝開始時には出口 NO 濃度は 300 ppm であるが、 α が大きい程、性能劣化の進行が早いことがわかる。また本計算条件において、 $\alpha < 0.8$ の範囲では脱硝率は悪化しなかった。 $\alpha \geq 0.8$ で α が大きい程性能劣化しやすく、NH₃ が消費できなくなるためにアンモニアスリップが大きくなっている（反応式(3)から）。 $\alpha = 0.85$ では 5 時間以上この条件で運転できず、再生運転が必要となる。 $\alpha < 0.8$ ではほぼアンモニアスリップが生じないのは、触媒の持つ脱硝性能以下で運転しているため、若干の触媒の性能劣化が生じて NH₃ を消費して脱硝性能を維持できるからであると考えられる。これより、触媒性能劣化、アンモニアスリップの観点から NH₃ 投入量を減少できるようにエンジンでの NO_x 低減対策を行う必要があることがわかる。

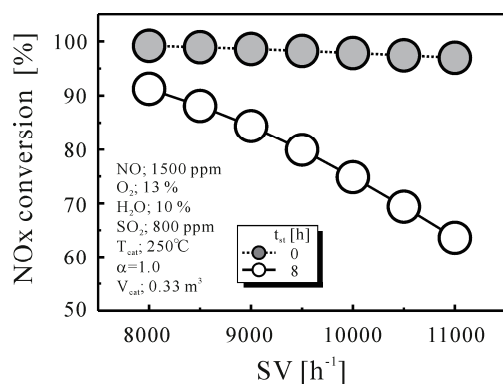


図-5.5 SV 値と脱硝率の関係

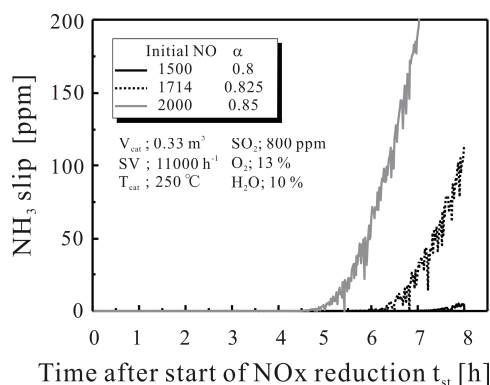


図-5.6 NH₃ スリップ濃度の時間変化

5.3 まとめ

本章では、脱硝触媒の劣化・再生特性を解析・予測するために構築したシミュレーションモデルによる計算結果の一例を紹介し、以下のことを示した。

- (1) 本モデルによって、温度、SO₂ 濃度を変更して触媒の劣化特性及び性能再生の時間変化を捉えることができる。
- (2) 触媒体積の指標である SV 値を小さくすると脱硝性能は向上する。また、劣化性能についても向上し、触媒は劣化しにくくなる。これは、アンモニアの消費速度が速くなることによって酸性硫酸の析出に関する SO₂ 酸化反応が抑制されるためである。
- (3) エンジン出口での NO_x 濃度とアンモニアスリップの関係は、触媒出口での NO_x 濃度を一定にする場合には、NO_x 濃度が高いほど触媒は性能劣化しやすく、アンモニアスリップを生じやすい。このことから、エンジン側での低 NO_x 化が触媒の性能劣化、アンモニアスリップの観点から重要であることがわかった。

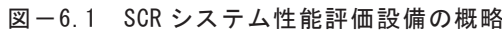


図-6.1 SCR システム性能評価設備の概略

6. SCR システムの基本性能

著者らは、尿素 SCR システムの基本性能を調べるため、船用 4 ストロークディーゼルエンジン（定格出力 750 kW）に SCR を取り付け、性能評価試験を行ってきた^{19)、20)}。

図-6.1 に示す性能評価設備では、エンジン回転数や出力、排ガス温度などの基本データ、尿素水流量や触媒での圧力損失、触媒前後の NOx 濃度、さらにアンモニアスリップなどを測定している。また、本設備には、触媒上流に冷却水を噴霧する装置が設置されており、低い排ガス温度における触媒性能評価ができるなどの特徴がある。以下、試験結果の一例を紹介する。

6.1 触媒寸法が脱硝性能に及ぼす影響

図-6.2 は、ディーゼルエンジンの負荷率を 75 %とし、SV 値（排ガス流量[m³/h]と触媒体積[m³]との比）を 3 通りに変化させた場合の当量比に対する脱硝率（反応した NO_x 濃度と触媒前の NO_x 濃度との比）の試験結果を示している。ここで、当量比とは、排ガス中の全 NO_x を変換するために必要な尿素量に対する噴霧した尿素量の割合である。

図-6.3 に本実験における触媒の挿入位置を示す。SV 値を変化させるために、長さが異なる触媒を 1 段または 2 段に配置している。また、排ガス温度は 400℃程度である。SV 値が 8800 h⁻¹ 及び 17500 h⁻¹ のときの脱硝率は当量比に対応した理想値にほぼ一致していることがわかる。一方、SV 値が 20000 h⁻¹ の場合の脱硝率は、当量比の増

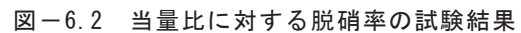
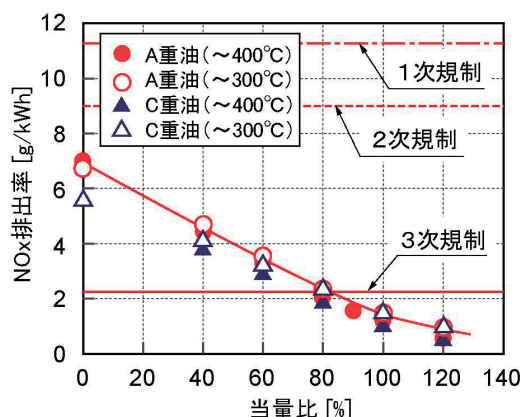


図-6.2 当量比に対する脱硝率の試験結果



図-6.3 触媒の挿入位置

加に従って、理想的な値よりも 10～20 %ほど低下している。3 章に示した触媒単体試験において、温度 400℃、SV 値 20000 h⁻¹のときの脱硝率は十分に高いことが確認されており、脱硝率低下の原因は触媒寸法その他、触媒の段数や配置の影響を受けているものと考えられる。すなわち、1 段の触媒だけで構成し、触媒の入口で排ガスの流速分布や還元剤の分散性が十分に均一でなかった場合、触媒全体を効果的に利用して脱硝反応をさせることができなくなる。一方、触媒を多段配置とすることで、1 段目の触媒における排ガスの流速分布や還元剤の分散性が十分に均一でなかったとしても、1 段目と 2 段目の間の空間で排ガスや還元剤が均一化される可能性がある。したがって、SCR システムの小型化のためには、還元剤の分散性向上、流れの均一化、触媒の多段配置などが重要であると考えられる。

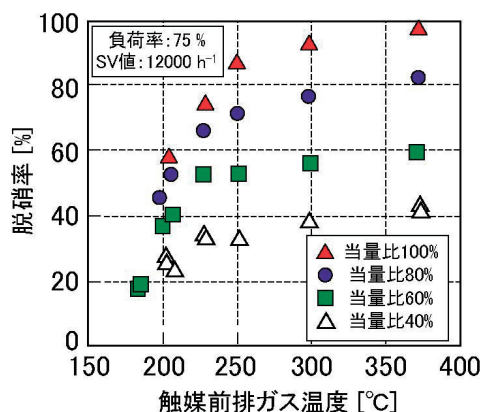


図－6.4 当量比に対する NOx 排出率の試験結果

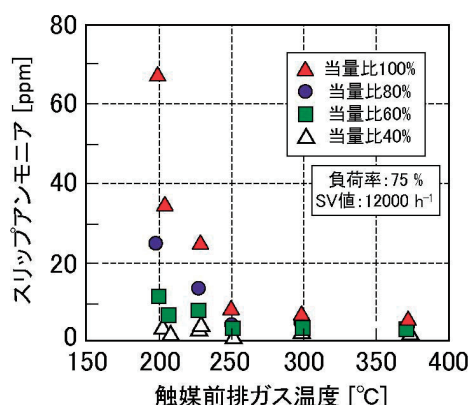
図－6.4 は、SV 値を 20000 h⁻¹とした場合の当量比に対する NOx テクニカルコード(E3 モード)で算出される NOx 排出率の試験結果を示している。本試験において、燃料には A 重油及び C 重油、還元剤には尿素水を用いており、それぞれの条件において排ガス温度が 400℃及び 300℃の場合の試験結果を記している。これより、燃料に A 重油、C 重油を用いた場合、また、それぞれ排ガス温度を触媒入口で 300℃に低減した場合においても、当量比を 80 %にすることで、SCR の初期性能は IMO 3 次規制の NOx 排出率を満足していることがわかる。しかし、図－6.2 からわかるように、当量比を 80 %とした際の脱硝率は 70 %程度であり、排出率に関する規制はクリアするものの、アンモニアスリップが生じるものと考えられる。さらに、触媒への酸性硫酸やサートの付着を考えた場合、SV 値が 20000 h⁻¹の触媒を長期に使用することは難しい。また、触媒の劣化と運転時間の兼ね合いを考えた場合、触媒寸法は船舶に搭載できる範囲で可能な限り大きくすることが望ましい。以上の検討結果並びに次章で述べるフィールド試験用 SCR システムの設計事例等を踏まえて、船用 4 ストロークディーゼルエンジンに適した触媒の SV 値は 10000 h⁻¹程度であると考えている。

6.2 排ガス温度が脱硝性能に及ぼす影響

図－6.5 は、ディーゼルエンジンの負荷率を 75 %とし、SV 値を 12000 h⁻¹とした場合の排ガス温度に対する脱硝率並びにアンモニアスリップの試験結果をまとめたものである。本試験において、燃料には A 重油を使用しており、排ガス温度は触媒上流の冷却水噴霧装置の冷却水量を変化させて調整している。なお、排ガス中の水分濃度は、冷却水を噴射することによって、約 3 %から 10 %程度まで増加する。ただし、水分濃度が脱硝性能に



(a) 脱硝率の試験結果



(b) アンモニアスリップの試験結果

図－6.5 排ガス温度が脱硝性能に及ぼす影響

及ぼす影響は、温度低下が脱硝性能に及ぼす影響に比べて十分に小さいものと考えている。これらの結果より、排ガス温度が低いほど、脱硝率は低下し、アンモニアスリップが増加していることがわかる。特に、排ガス温度が 250℃を下回ると脱硝率の低下及びアンモニアスリップの増加が顕著になっている。これは、別途実施した触媒単体試験等から予想された傾向である。

上述の通り、船用 4 ストロークディーゼルエンジンの排ガス温度は 300～350℃程度であり、定常状態では十分に高い温度である。しかし、入出港時の低負荷状態や出港時で触媒が十分に暖められていない過渡状態等には、低い温度域で触媒を運転することがある。したがって、低負荷状態や過渡状態における尿素量制御方法やアンモニアスリップの対応を検討しておく必要があると考えられる。

6.3 アンモニアスリップの排出特性

図－6.6 に当量比を段階的に増加させた場合のアンモニアスリップの計測結果を示す。実験条件は、SV 値 20000 h⁻¹、機関負荷率 75%である。還

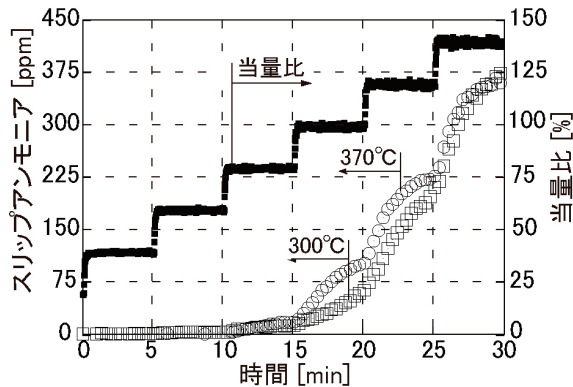
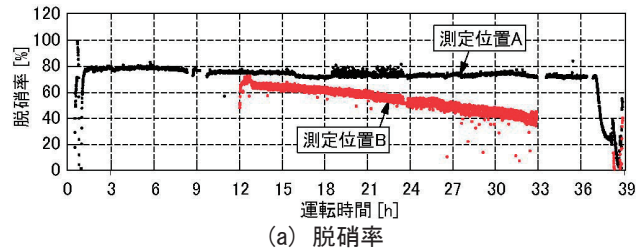


図-6.6 当量比とアンモニアスリップ

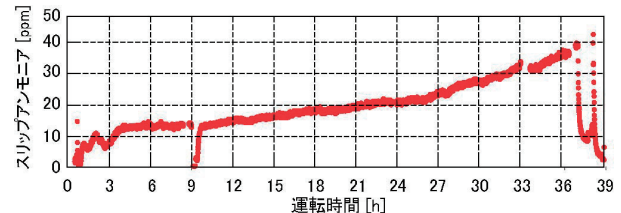
元剤には尿素水を使用した。アンモニアスリップは、排ガス温度 300℃、370℃のどちらにおいても当量比が 100 %以上となると増加している。しかし、排ガス温度 300℃の場合の方が初期のスリップアンモニア量が少なくなっている。これは、触媒にアンモニアが吸着・脱離する現象によるものと考えられる。脱硝触媒上でのアンモニアの吸着速度は温度に依存しないと考えられている²¹⁾。一方、アンモニアの脱離速度は、温度が上昇するに従って大きくなる。上述のアンモニアスリップ量の相違は排ガス温度の違いによる脱離速度の変化によるものと考えられる。なお、当量比が一定の間においてもスリップアンモニアが増加している。これは、吸着・脱離が平衡状態ではないためであると考えられる。吸着・脱離が平衡した状態においては、アンモニアスリップ量は反応した NO_x と供給した還元剤から発生するアンモニアの濃度の差分が排出される。しかし、上述のように吸着・脱離が平衡状態となるには数分以上の時間を要する。このため、当量比が一時的に 100 %以上となった場合においてもスリップアンモニアが直ちに発生するとは限らず、当量比の制御方法を簡略化できる可能性がある。

6.4 SCR の劣化特性

図-6.7 は、船用 4 ストロークディーゼルエンジンによる 36 時間の連続運転を行い、SCR の劣化試験を行った結果である。本試験において、燃料には硫黄分 2.5% の C 重油を使用し、排ガス温度は上記の水噴射装置によって 250℃まで低下させている。また、SV 値は 12000 h⁻¹、負荷率は 75% としている。図-6.7(a)は触媒直後の NO_x 濃度の測定値から脱硝率を求めた結果、図-6.7(b)は触媒後の中央部で測定したアンモニア濃度、図-6.8 は試験後の触媒（触媒流路断面）の写真である。NO_x 濃度は図-6.8 に示す 2 箇所で測定しており、測定位置 B（触媒の側部）では測定位置 A（中央



(a) 脱硝率



(b) アンモニアスリップ

図-6.7 SCR の劣化試験

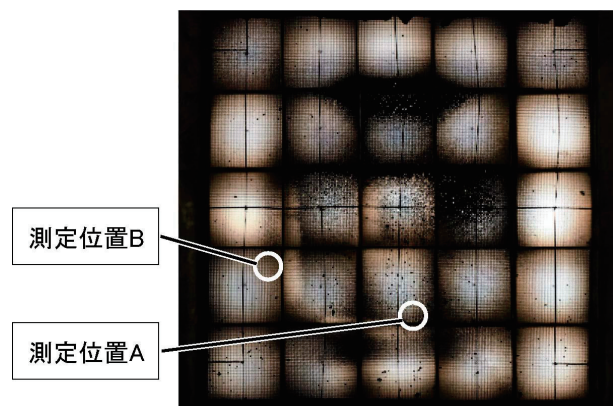
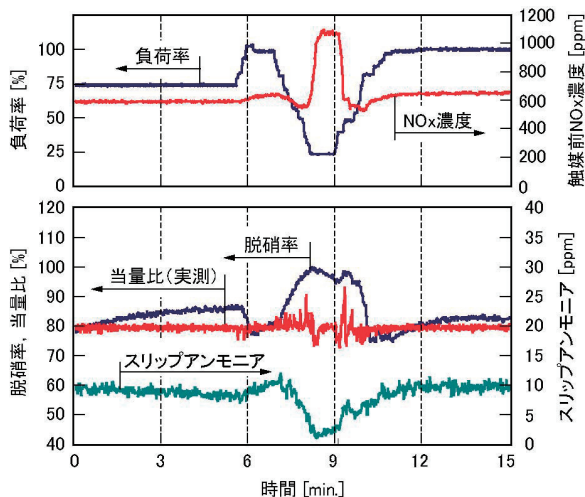


図-6.8 36 時間劣化試験後の触媒（触媒流路断面）

下部）と比べて、触媒の劣化が大きいことがわかる。この原因としては、排ガス流速分布や尿素水噴霧の不均一さ等が考えられるが、詳細については明らかではない。また、図-6.7(b)より、運転時間の増加、すなわち触媒の劣化に伴って、アンモニアスリップが増加していることがわかる。

NO_x 3 次規制は指定海域での規制である。したがって、実用時には船用 SCR は指定海域だけで使用されるものと考えられる。また、この指定海域では NO_x だけでなく、同時に SO_x も規制されるため船用 SCR の実用時には低硫黄の燃料が使用されることが考えられる。よって、本試験で使用した燃料は、船用 SCR が実用時に使われると考えられる燃料と比べて、かなり硫黄分が高い。さらに、排ガス温度は実用時に想定されるものより低い。すなわち、本試験は触媒劣化の加速度試験に相当するものと考えており、このような試験結果を詳細に解析することで、船用 SCR の耐久性性能を評価できるものと考えている。



図－6.9 尿素量制御の試験結果

6.5 尿素量制御試験

船用 SCR を開発するためには、アンモニアスリップを防ぐための適切な還元剤噴射制御が必要となる。図－6.9 は、ディーゼルエンジンの負荷を変化させた場合の脱硝率及びアンモニアスリップの試験結果の一部である。本試験においては、触媒前の NOx 濃度の実測値並びにあらかじめ求めておいたエンジン回転数に対する給気空気量の値から、計測・制御用パーソナルコンピュータ（図－6.1 参照）による当量比の設定値を 80 % として、尿素量を計算・制御をしている。これより、脱硝率は 80～100 % 程度で変動し、スリップアンモニアは 2～10 ppm 程度で変動していることがわかる。本試験結果では過剰なアンモニアスリップや脱硝率の低下は確認されていないが、これらの変動は、触媒表面にアンモニアが吸着する現象の影響を強く受けているものと考えられ、この吸着現象を把握することによって、より高度な尿素量制御が可能になるものと考えられる。

6.6 まとめ

本章では、SCR を取り付けた船用 4 ストロークディーゼルエンジンによって実施した主な性能評価試験の結果を紹介した。触媒寸法や排ガス温度が脱硝性能に及ぼす影響をはじめ、尿素量制御の基礎試験等より、多くの知見が得られている。今後は、船用 SCR の実用開発を目指した、より高度な尿素量制御やシステムの高機能化を進めていく計画である。

7. フィールド試験用 SCR システムの開発

国土交通省および（社）日本船用工業会が進めているプロジェクトでは、2010 年度から実船実証試験を行っている。著者らは、実船実証試験と並行して、初期トラブル要因の把握及び必要な基本データ取得のための基盤的研究と位置付けた実海域フィールド試験用 SCR システムの研究開発を進めてきた²²⁾。以下、フィールド試験用 SCR システムの概要並びに主な試験結果について記す。

7.1 SCR システムの構成

フィールド試験用 SCR システムは、図－7.1 に示すセメント運搬船「パシフィック・シーガル」（東海運社所有、総トン数 7800 t）に搭載するために開発した。本船には 1 台の主機および 3 台のディーゼル発電機が搭載されている。フィールド試験用 SCR システムは、運航中であっても任意に運転・停止させることができる 3 号ディーゼル発電機（定格出力 353 kW）の排気管に設置している。したがって、SCR システムに不具合が生じても本船の運航への支障はほとんどない。

表－7.1 に供試エンジン及び SCR システムの主な仕様、図－7.2 に触媒ケースの船内での設置位置、図－7.3 に触媒ケースの外観を示す。3 号ディーゼル発電機の燃料には A 重油を使用しており、



図－7.1 セメント運搬船「パシフィック・シーガル」

表－7.1 供試エンジンおよび SCR システムの仕様

機関形式 (シリンダ径×ストローク)	立型 4 サイクル (165 mm×210 mm)
定格出力	353kW@1200 min ⁻¹
使用燃料	A 重油
触媒形式	チタン・バナジウム系
触媒寸法	150×150×260 mm
触媒本数	30 本 (15 本×2 段)
セル数	45 (／1 辺)

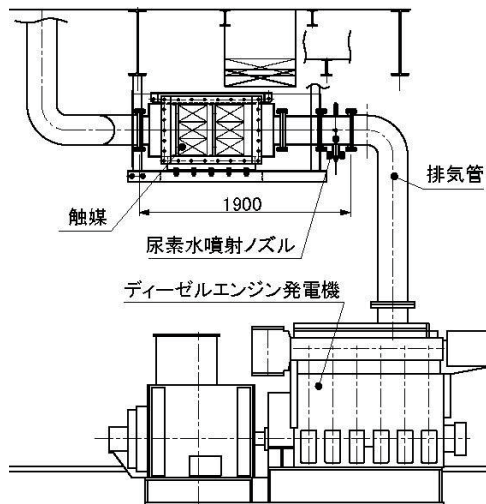


図-7.2 SCR システムの船内への設置

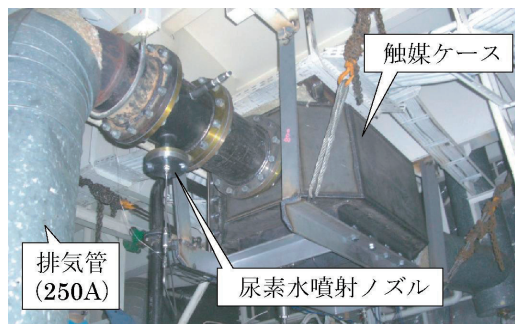


図-7.3 フィールド試験用触媒ケースの外観

定格運転時(負荷率 100%)の SV 値は 11000 h^{-1} である。触媒ケースの長さは約 1.3 m であり、15 本×2 段の触媒を含めた総重量は約 400 kg である。同図に示すように、天井部の I 型鋼にアングル材を溶接し、触媒ケースをつり下げる構造としている。

7.2 尿素水噴射システムの構成

図-7.4 に尿素水噴射システムの構成を示す。尿素水タンク内の尿素水はポンプを通じてノズルへと送られる。尿素量はポンプの交流誘導モータに取り付けた汎用インバータにより制御される。船内電力を供給しているディーゼル発電機は実運航中の変動が少なく、負荷率は概ね 50~60% の範囲で運転されている。そのため、高精度な尿素量制御は不要であり、あらかじめ計測した排ガス温度と NO_x 濃度の関係から噴射する尿素量を求めている。また、空気コンプレッサ、尿素水及び洗浄水の配管には電磁バルブを取り付けてあり、これらは PLC (Programmable Logic Controller) 内部のリレー回路により制御される。

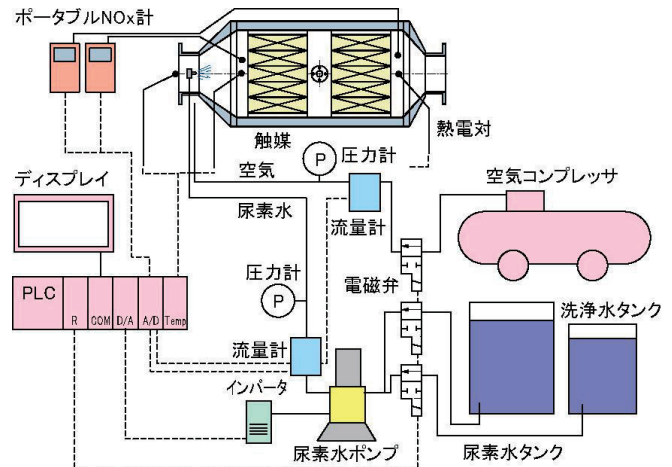


図-7.4 尿素水噴射システム

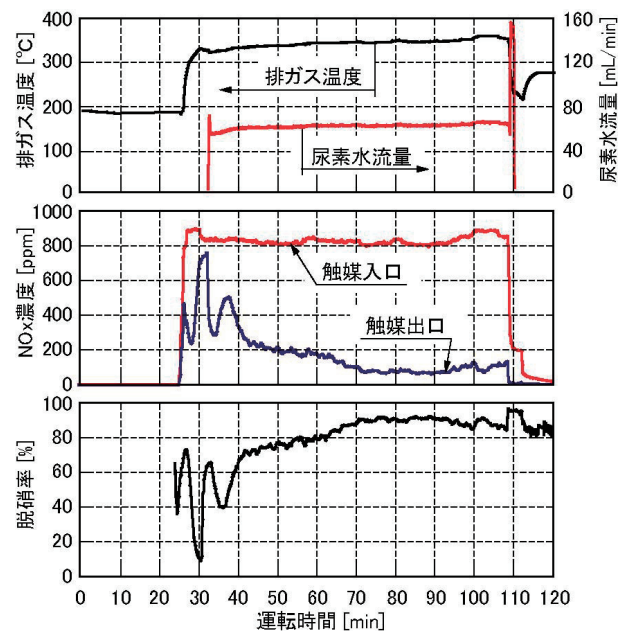


図-7.5 自動運転シーケンスの動作確認

図-7.5 は、本フィールド試験における自動運転シーケンスの動作確認を行った結果である。本 SCR システムは、排ガス温度が 300°C を超えると運転を開始し、運転中は排ガス温度に応じて尿素量を制御する。また、ディーゼルエンジンを停止する前には、機関室の操作によってディーゼルエンジンのアイドリング運転(5 分間)を行う。アイドリング運転となり排ガス温度が 300°C を下回ると、尿素水噴射ノズルの洗浄を行い、SCR システムを停止させる。本システムでは、尿素水・洗浄水の配管中に複数の電磁バルブを取り付けており、それらを PLC によって制御することで尿素水噴射ノズルの洗浄時間ができる限り短時間でできるように工夫している。

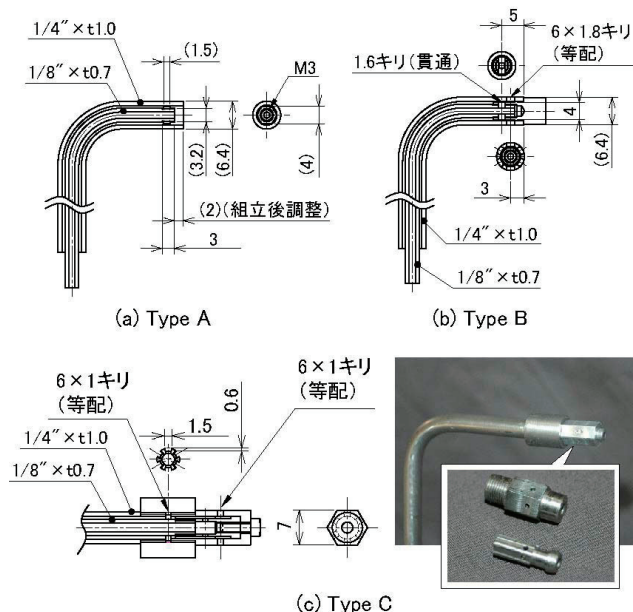


図-7.6 尿素水噴射ノズル

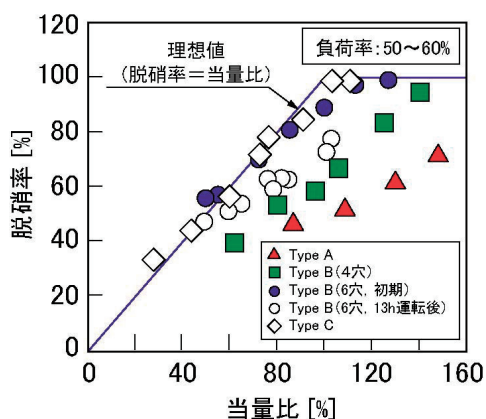
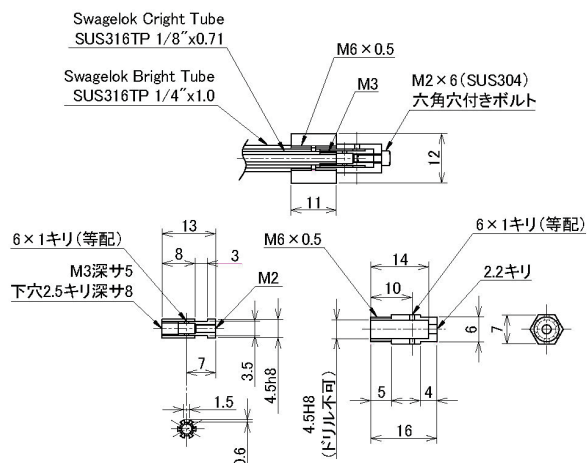


図-7.7 各種ノズルを用いた場合の当量比に対する脱硝率の試験結果

7.3 尿素水噴射ノズルの開発

図-7.2 に示したように、本エンジンの排気管の直管部は約 2 m 程度であり、SCR の設置は長さ方向に制限を受けている。尿素水噴射位置と触媒との距離を十分に長くすることができないため、試作直後に使用した尿素水噴射ノズルでは適切な脱硝性能が得られないことが確認された。そのため、数回の運転を繰り返しながら、尿素水噴射ノズルの構造の見直しなど、様々な改良を進めてきた。

図-7.6 は、フィールド試験のために試作した尿素水噴射ノズルの一例である。いずれもステンレス鋼管を二重構造としており、内管中に尿素水、外管と内管の間の環状部に空気を流す二流体ノズルである。図-7.6(a)の Type A は、従来から使わ



(a) ノズルの構造



(b) ノズルの外観

図-7.8 多穴式尿素水噴射ノズルによる噴霧

れているノズルと同様、尿素水の噴霧を排ガスの流れ方向に噴射する形式である。図-7.6(b)の Type B は、排気管内の空間を有効に用いるために尿素水の噴霧を排ガスの流れと直角方向に噴射する形式であり、穴数が 4 個と 6 個のノズルを試作している。図-7.6(c)の Type C は、複数の孔から噴射される噴霧を均一化させるために基本構造を見直した形式であり、大気開放状態で水を噴射し、安定した噴霧が得られることを目視によって確認している。

図-7.7 は、初期のフィールド試験において、それぞれの尿素水噴射ノズルを用いた場合の当量比に対する脱硝率の測定結果の一例を示している。このとき、ディーゼル発電機の負荷率は 50~60 % 程度であり、排ガス温度は 330~360℃ 程度である。この結果より、Type A および Type B (4 穴) のノズルを用いた場合の脱硝性能は他のノズルを用いた場合と比べてかなり低いことがわかる。また、Type B (6 穴) のノズルを用いた場合、初期性能は高いものの十数時間の運転後、噴霧の状態が不安定になり、脱硝性能が低下するなどの不具合が確認されている。一方、Type C のノズルは比較的良好な脱硝性能が得られている。しかし、約

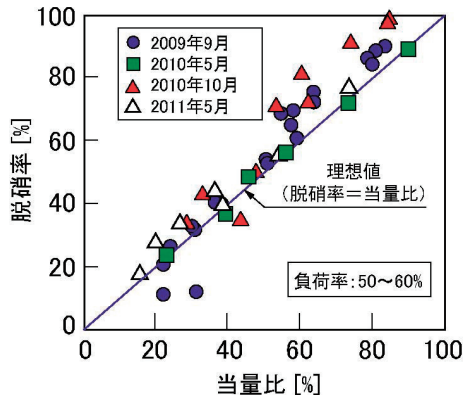


図-7.9 フィールド試験用 SCR システムの脱硝性能

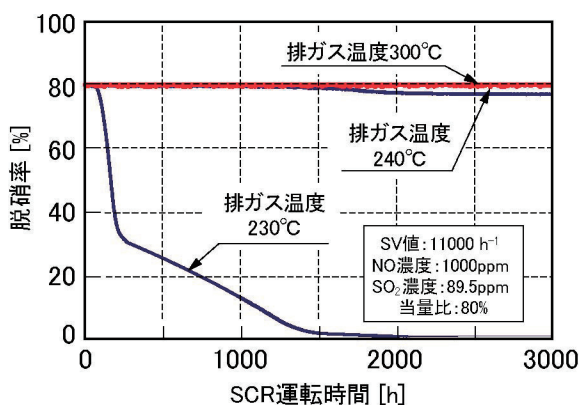


図-7.10 シミュレーションによる触媒の劣化特性の計算結果

50 時間の運転後、尿素水に起因する固形物（シアヌル酸）が排気管内部に蓄積していることが確認されている。これは、円周方向に噴射した尿素水噴霧が排気管の内壁に衝突したことで生じる局所的な温度低下、あるいは尿素噴射停止時の液垂れなどが原因であると考えられる。

これらの結果を踏まえて、図-7.8 に示すような、噴射角度を調整したノズルを試作し、長時間運転を行うこととした。このような特殊なノズルを用いることで、約 2200 時間の SCR 運転を行った後でも、概ね適切に機能していることを確認している。

なお、本節で述べたノズル開発と第 4 章で述べた還元剤噴霧の数値解析とは並行して実施しており、現状ではこれらの比較・検討は行っていない。試験結果と解析結果とを詳細に調べることによって、より高度なノズル設計が可能になるものと考えている。

7.4 長時間運転における脱硝性能

2009 年 9 月に実運転中の自動運転を開始し、2011 年 8 月までの SCR 運転時間は約 2200 時間

（ディーゼル発電機の運転時間は約 7500 時間）であり、本実海域フィールド試験は引き続き行われている。図-7.9 は本実海域フィールド試験における脱硝性能の試験結果であり、図-7.8 の尿素水噴射ノズルを用いた場合の当量比に対する脱硝率の関係を示している。若干のばらつきはあるものの、2009 年 9 月の初期脱硝性能に対して、2000 時間以上の SCR 運転を行った後の 2011 年 5 月の脱硝性能はほとんど低下していないことがわかる。

図-7.10 は、第 5 章で述べた触媒のシミュレーションモデルによって、本実海域フィールド試験に用いている触媒の劣化特性を計算した結果である。計算条件として、排ガス温度を 230℃、240℃、300℃としており、300℃以上の排ガス温度において触媒の劣化はほとんど見られないことがわかる。また、排ガス温度が 230℃と 240℃の劣化特性は大きく異なっているが、これは硫酸水素アンモニウムの析出が温度の影響を大きく受けているためである（図-3.3 参照）。

以上の試験結果並びに計算結果より、燃料に A 重油を使用し、SV 値を 11000 h⁻¹程度とした 4 ストロークディーゼルエンジンの SCR は、数千時間の運転に十分に耐えられるものと考えられる。ただし、後述するように長時間運転後の触媒表面の損傷は激しく、触媒の耐久性能を正確に評価するためには、より詳細な試験が必要である。

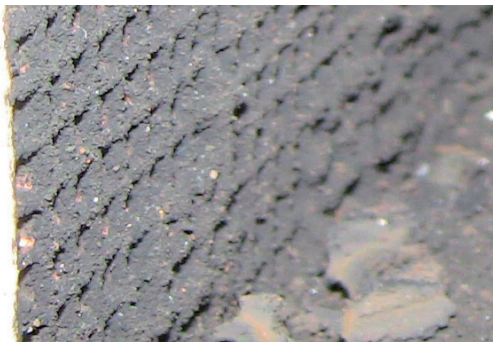
7.5 まとめと課題

本実海域フィールド試験では約 7500 時間のディーゼルエンジンの運転を行っており、この間、配管系・電磁バルブ等のトラブル、尿素由来固形物であるシアヌル酸の析出など、多くの不具合が確認されている。

図-7.11 は排気管中の尿素水噴射ノズル直後に堆積した固形物である。尿素水は温度条件によ



図-7.11 排気管中に堆積した固形物



(a) 約 1000 時間 SCR 運転後



(b) 約 2200 時間 SCR 運転後

図-7.12 運転後の触媒表面

って固形物を発生するため、その対策は極めて重要である。

図-7.12 は約 1000 時間の SCR 運転（約 3800 時間の排ガス暴露）及び約 2200 時間の SCR 運転（約 6700 時間の排ガス暴露）を行った後の触媒表面（排ガス上流側）の写真である。これより、1000 時間の SCR 運転後の触媒表面はかなり汚れていることがわかる。また、触媒表面の一部はかなり損傷しており、触媒を長時間使用する場合の機械的強度や熱的強度、さらに触媒の劣化特性については今後の検討課題である。

8. あとがき

本報では、著者らが研究・開発を進めている尿素 SCR システムについて述べた。SCR を取り付けた船用 4 ストロークディーゼルエンジンによる性能評価試験においては、触媒寸法や排ガス温度が脱硝性能に及ぼす影響を詳細に調べ、多くの知見が得られている。フィールド試験用 SCR システムを開発し、長時間の運転を行うことで、尿素由来固形物の対応やシステムの信頼性向上、触媒の耐久性向上等、多くの技術課題を抽出した。

以下、SCR システムを船用 4 ストロークディーゼルエンジンに適用する際の主な技術課題をまとめておく。

- (1) 燃料中の硫黄分による触媒の劣化特性の把握と対策について詳細に調べ、船舶の運航状態に応じた SCR 運転方法を検討する必要がある。
- (2) 安価でハンドリング性に優れた実用尿素量制御システムの開発が必要である。
- (3) 尿素由来の固形物による尿素水噴射ノズルのつまりや排気管への堆積、スートによる触媒のつまりへの対策など、運用上の技術課題を解決する必要がある。

これらの技術課題を解決することで、長期に安定した性能が得られる船用 SCR システムが開発されるものと考えている。

謝 辞

本研究は、国土交通省及び（社）日本船用工業会が日本財団の助成を受けて行っている IMO NOx3 次規制に対応するための環境エンジン開発プロジェクトの一環として、新潟原動機（株）、三井造船（株）、ダイハツディーゼル（株）との共同研究により行われた。また、フィールド試験の実施においては東海運（株）、太平洋セメント（株）に多大なご支援をいただいた。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 平田宏一：海上技術安全研究所 環境エンジン開発プロジェクトチーム、日本マリンエンジニアリング学会誌（2009-9）、Vol.44、No.5、149-151.
- 2) 平田宏一：近づく排ガス規制、その対応技術の動向、第 10 回海上技術安全研究所講演会講演集（2010-11）、71-78 など.
- 3) 岸武行、稲葉利晴、高木正英、平田宏一、仁木洋一、村岡英一、福田哲吾、永井建夫：マイクロリアクタを用いた SCR 脱硝触媒の劣化と再生に関する実験的研究、日本マリンエンジニアリング学会第 79 回マリンエンジニアリング学術講演会講演論文集（2009）、pp.49-50.
- 4) Takeyuki KISHI, et. al., Studies on Deterioration of SCR NOx Removal Catalyst and its Provision Using Micro-reactors, Proc. of 8th ISME (Oct. 2009).

- 5) 岸武行、平田宏一、西尾澄人、高木正英、村岡英一、福田哲吾、永井建夫：船用ディーゼルエンジンに用いる SCR 脱硝装置に関する研究、海上技術安全研究所報告、第8巻、第2号 (2008)。
- 6) S. Matsuda, et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 21 (1982), pp 48-52.
- 7) C. S. Sluder, et. al., SAE World Congress & Exhibition, April 2005, 2005-01-1858.
- 8) 川内智詞、高木正英：尿素 SCR における還元剤噴霧の分散性・分解過程に関する検討、日本マリンエンジニアリング学会 (投稿中)。
- 9) M. Koebel, et. al., Catalysis Today 59(2000)335
- 10) D. B. Spalding, et. al., Proc. 4th Symp. on Combustion, (1953)847
- 11) E. P. Perman, et. al., Trans. Farad. Soc. 22, (1926)1
- 12) F. T. Gucker, et. al., J. Am. Chem. Soc. 60(1938)2582
- 13) F. T. Gucker, et. al., J. Am. Chem. Soc. 59 (1937)2152
- 14) S. D. Yim, et. al., Ind. Eng. Chem. Res. 43(2004)4856
- 15) B. Roduit, et. al., Global Kinetic Modeling of Reactions Occurring during Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Vanadia/Titania-Based Catalysts, Ind. Eng. Chem. Res., 37(1998) 4577-4590
- 16) E. Tronconi, et. al., Transient Kinetics of SO₂ Oxidation Over SCR-DeNO_x Monolith Catalysts, Ind. Eng. Chem. Res., 38(1999) 2593-2598.
- 17) 岩村征治、田中裕実、都市ごみ焼却炉排ガス脱硝装置、都市と廃棄物、13-9(1983)29-36
- 18) 高木正英ほか：簡易モデルによる脱硝触媒の劣化再生予測・第1報：劣化モデルの構築、日本マリンエンジニアリング学会誌 46-1(2011) 109-114.
- 19) 平田宏一：船用4ストロークディーゼルエンジンにおける SCR 研究、日本マリンエンジニアリング学会学術講演会講演論文集 (2011)。
- 20) Niki, Y., et al., SCR system for NO_x reduction of Medium Speed Marine Diesel Engine, Proc. of 26th CIMAC (Oct. 2010)
- 21) L. Lietti, et al., Dynamics of the SCR-DeNO_x Reaction by the Transient-Response Method, AICh Journal, Vol43, No.10 (1997).
- 22) Hirata, K., et al., Development of Marine SCR System and Field Test, Proc. of 8th ISME (Oct. 2009)