

船用 SCR 脱硝装置のフィールド試験及び脱硝触媒の耐久性能評価

平田 宏一*, 仁木 洋一*, 新田 好古*

Field Test of Marine SCR System and Durability Evaluation of Catalyst

by

Koichi HIRATA, Yoichi NIKI, Yoshifuru NITTA

Abstract

Preventing air pollution around ports is an important issue in the marine sector. NO_x, one of the emissions from marine diesel engines, is toxic to humans. The SCR system is practically used for reducing NO_x from automobiles, incinerators and electric generation plants. Hence, the SCR system has been attracting attention in the marine sector. The availability of SCR system was confirmed from the results of on-board experiments. Although the SCR system is capable of being as a countermeasure against NO_x emissions, it needs to be proved that the exhaust gas from marine diesel engines affected catalytic activities of NO_x decomposition in SCR system for a long-term. The aim of this study was to clarify the long-term effects of exposure to exhaust gas from marine diesel engine on a catalyst activity. We carried out a long-term on-board test with the SCR system installed downstream of a diesel engine generator in a ship. In addition, a test of exposure to exhaust gas emitted from a low speed marine diesel engine was conducted. The overall NO_x reduction performance of the SCR system for the generator did not decrease after 10,000 hours of operation. This is because the SCR system was designed to have enough catalyst volume to keep the NO_x reduction performance for a long-term. However, the detailed analysis of the cut out catalyst samples has shown that their first order reaction constants were decreased proportionally to the distance from the catalyst inlet. The exposure test samples also exhibited that the catalyst deactivation was able to be recovered by heating at 350 degrees. The cause of the deactivation can be the deposition of the dust in exhaust gas including soot and unburned hydrocarbons.

* 環境・動力系

原稿受付 平成 30 年 5 月 28 日

審査日 平成 30 年 8 月 16 日

目 次

1. まえがき	12
2. SCR 脱硝装置の舶用化における課題	12
3. 舶用 SCR 脱硝装置のフィールド試験及び触媒の耐久性	13
3.1 実船に設置した SCR 脱硝装置	14
3.2 フィールド試験の概要	15
3.3 フィールド試験におけるトラブル事例	17
3.4 脱硝性能の詳細分析	21
3.5 SCR 脱硝触媒の長期性能予測	22
3.6 まとめ	24
4. C 重油使用時の主機排ガスが触媒性能に及ぼす影響	24
4.1 排ガス暴露試験装置	24
4.2 触媒性能の変化	25
4.3 まとめ	26
5. あとがき	26
謝辞	27
参考文献	27

1. まえがき

地球環境保全の観点から、船舶からの排ガスに含まれる NO_x (窒素酸化物) の削減が大きな課題となっている。船舶から排出される NO_x に対しては、IMO (国際海事機関) における規制により、2011 年からの 2 次規制では、2005 年に施行された 1 次規制に対して 20 % 程度削減、2016 年からの 3 次規制では、指定海域で 1 次規制に対して 80 % 削減が求められている。著者らは、舶用 4 ストロークディーゼル機関を主対象とした NO_x 3 次規制への対応として、SCR (Selective Catalytic Reduction) 脱硝装置の舶用化に関する研究開発を進めてきた。前報¹⁾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、舶用 4 ストロークディーゼル機関を用いた SCR 脱硝装置の脱硝性能試験、さらに実海域における SCR 脱硝装置のフィールド試験の状況について報告した。そして、SCR 脱硝装置を装備した舶用ディーゼルエンジンの認証を円滑に実施するための課題の整理及び認証技術の確立を目指した調査研究を実施し、その成果の一部を報告した²⁾。

本報告は、海上技術安全研究所が平成 23～27 年度に実施した重点研究「NO_x 低減技術の高度化に関する研究」の成果の一部を報告するものである。本研究では、SCR 脱硝装置に使用される触媒の性能低下に着目し、上記の実海域における SCR 脱硝装置のフィールド試験を継続することで、SCR 脱硝装置の耐久性について調査した。以下、高速 4 ストロークディーゼル機関に設置した SCR 脱硝装置の長期間のフィールド試験の結果及び回収した脱硝触媒の脱硝性能を評価した結果について述べる³⁾。さらに、低速 2 ストロークディーゼル機関の排ガスに暴露した触媒の脱硝性能を評価した結果について報告する^{4),5)}。

2. SCR 脱硝装置の舶用化における課題

SCR 脱硝装置とは、排ガス中の NO_x を触媒上で還元剤であるアンモニアと反応させることで窒素と水に分解する装置である。このアンモニアは以下の形で排ガス中に供給される。

- (i) アンモニアガスとして供給する。
- (ii) アンモニア水として供給し、煙道中でアンモニアガスになる。

(iii) 尿素水として供給し、排ガスの熱によりアンモニアへと分解される。

自動車や船舶等の移動体の場合、取り扱いが容易な尿素水が使用される。尿素水は、排ガス中に噴射されると排ガスの熱によりアンモニアへと分解される。SCR 脱硝装置は、ごみ焼却炉、発電所や自動車において、既に実用化されている技術である。しかし、重油を使用している船用ディーゼル機関の排ガス処理においては、燃料油中の成分や排ガス中のダストの影響による長期間の性能変化など不明な点が多い。本研究を開始した当初、船用ディーゼル機関に取り付けた SCR 脱硝装置を長時間運転した例は少なく、耐久性能に関する知見は十分ではなかった。

SCR 脱硝装置の長期間使用時には、装置のそれぞれの部位において図 2.1 のような課題が考えられる。排ガス中には、酸性硫黄生成の原因である硫黄酸化物が含まれている。さらに、燃料及び潤滑油に含まれるカルシウム、ナトリウムやカリウムといった触媒性能を悪化させる成分、すす等の固形物が含まれている。そのため、脱硝触媒は、低温条件下において還元剤であるアンモニアと排ガス中の硫黄分から生成する酸性硫黄の付着による触媒性能の低下、あるいは排ガス中の成分が原因の性能低下といった問題が生じる可能性がある。さらに、アンモニア供給のために煙道内に噴射している尿素水は、固形物を生成しやすいことが知られている。条件によっては、排気管中に噴射された後、シアヌル酸等の固形物が生成し、触媒表面あるいは排気管の閉塞を引き起こす。また、尿素水ポンプや配管中、尿素水噴射ノズル内で固形物が析出した場合には、正常な噴射ができなくなり、適切な脱硝性能が得られなくなることもある。

このように、船用 SCR 脱硝装置には多くの課題があり、詳細な実験的検討が必要である。一方、SCR 脱硝装置は、船舶に搭載された後、少なくとも認証後から次回の定期検査までの期間において、触媒を交換することなく、一定以上の脱硝性能を維持し、過酷な条件において十分な機能を発揮する耐久性が求められる。そのため、船用 SCR 脱硝装置を適切かつ有効に使用するためには、船用特有の使用条件下における耐久性能の評価について調査研究を実施する必要がある。

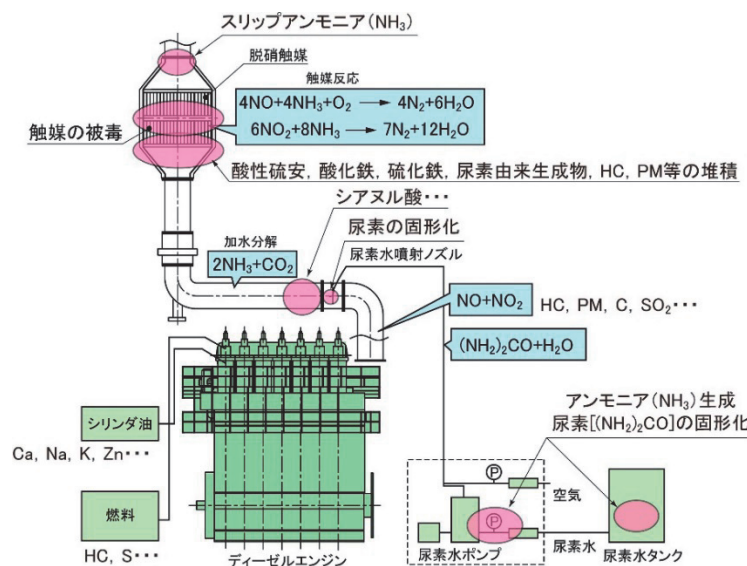


図 2.1 長期使用時の SCR 脱硝装置の課題

3. 船用 SCR 脱硝装置のフィールド試験及び触媒の耐久性

本章では、2009 年から 2017 年まで実施してきた SCR 脱硝装置のフィールド試験について記す。そして、実船の高速 4 ストロークディーゼル機関に設置された SCR 脱硝装置により、長期間使用した触媒（排ガス暴露約 10,000 時間）の脱硝性能の変化を詳細に調べた結果、並びにその結果に基づき長期間の脱硝性能の低下予測を行った結果について述べる。

3.1 実船に設置した SCR 脱硝装置¹⁾

船用 SCR 脱硝装置のフィールド試験は、図 3.1 に示すセメント運搬船「パシフィックシーガル」(東 海運所有、総トン数 7800 t) において実施した。

本船には 1 台の主機及び 3 台のディーゼル発電機が搭載されている。SCR 脱硝装置は、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として搭載されている高速 4 ストロークディーゼル機関(定格出力 353 kW, 1200 min^{-1})の排気管に設置した。

表 3.1 に供試機関及び SCR 脱硝装置の主な仕様、図 3.2 に触媒反応器の船内での設置位置を示す。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、定格運転時(負荷率 100%)の SV 値(空塔速度、排ガス流量を触媒体積で除した値)は 11000 h^{-1} である。触媒反応器の長さは約 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。

図 3.3 に尿素水噴射システムの基本構成を示す。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。

本 SCR 脱硝装置は、供試機関の始動と停止に合わせて、自動で尿素水の噴射・停止を行い、実運航中に脱硝試験を実施することができる。

表 3.1 供試機関と SCR 脱硝装置の仕様

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 at 1200 min^{-1}
使用燃料	A 重油
触媒形式	チタニア・バナジア系
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 3.1 パシフィックシーガル

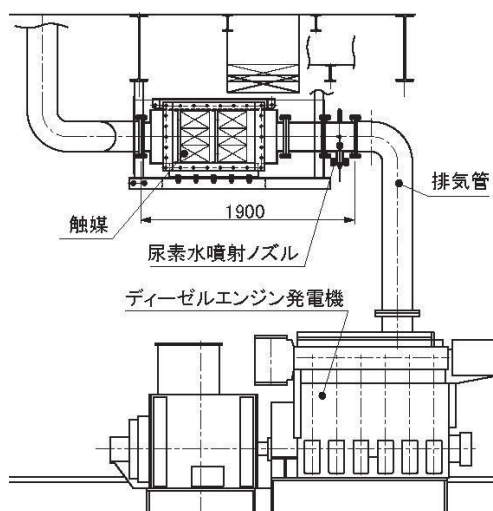


図 3.2 触媒反応器の船内配置

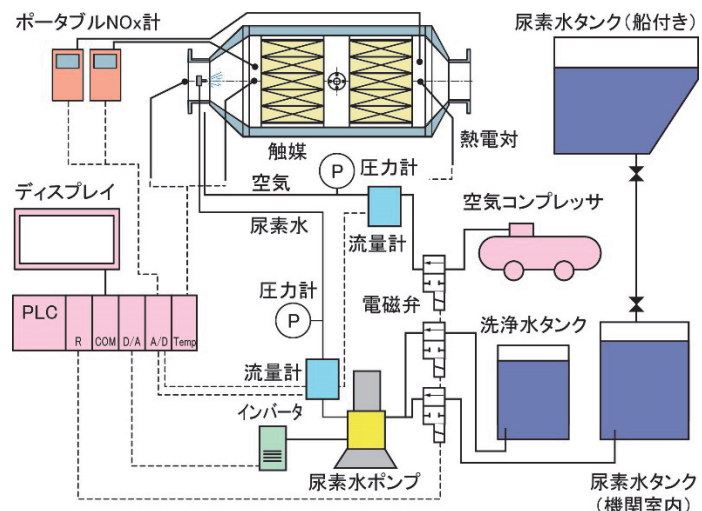


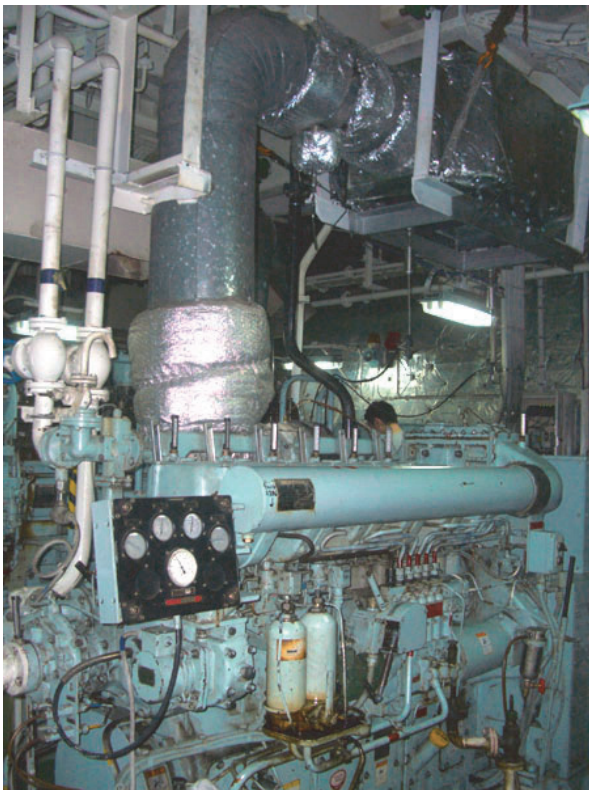
図 3.3 尿素水噴射システムの基本構成(搭載時)

3.2 フィールド試験の概要

2009年3月、フィールド試験用に開発したSCR脱硝装置を本船に搭載した。図3.4は搭載直後の触媒反応器、図3.5は機関室内に設置した尿素水噴射装置の外観である。前報¹⁾に述べたように、初期のフィールド試験においては、尿素水噴射ノズルの不具合により尿素水起因の固形物（シアヌル酸）が排気管内部に蓄積するなどのトラブルがあったが、ノズルの改造やノズルを洗浄するための制御プログラムを開発することによって、実運航時の長期試験を実施できるようにした。そして、尿素水を船付きのタンク（船内の潤滑油セトリングタンクを使用）に供給した後、2009年9月から触媒耐久試験のための自動運転を開始した。図3.6はタンクローリから3 kLの尿素水を補給している様子である。

SCR脱硝装置のフィールド試験は、2017年9月の撤去工事までの間、約8.5年（約75,000時間）の長期間にわたって実施された。表3.2に試験期間と排ガス暴露時間、SCR脱硝装置の運転時間をまとめている。同表に示すように、触媒耐久試験は4回の期間に実施されており、それぞれの試験中には、NO_xセンサの耐久試験⁶⁾や異なる触媒の耐久性評価を行ってきた。3.4節で述べる触媒性能の分析は、試験期間が最も長い触媒耐久試験①の結果を用いている。

触媒耐久試験①の終了後、図3.7に示す新たな触媒反応器を製作し、交換した。新しい触媒反応器は、触媒の耐久試験を効率的に実施するため、触媒を12本×1段に配置した。また、触媒上流側にスートブロー管を取り付け、PLCの制御プログラムによって定期的に高圧空気を吹き出し、触媒を洗浄するシステムとした。



(a) 触媒反応器とディーゼル機関



(b) 触媒反応器の外観（ラギング前）



(c) 脱硝触媒の組み付け

図3.4 触媒反応器の外観（2009年3月）

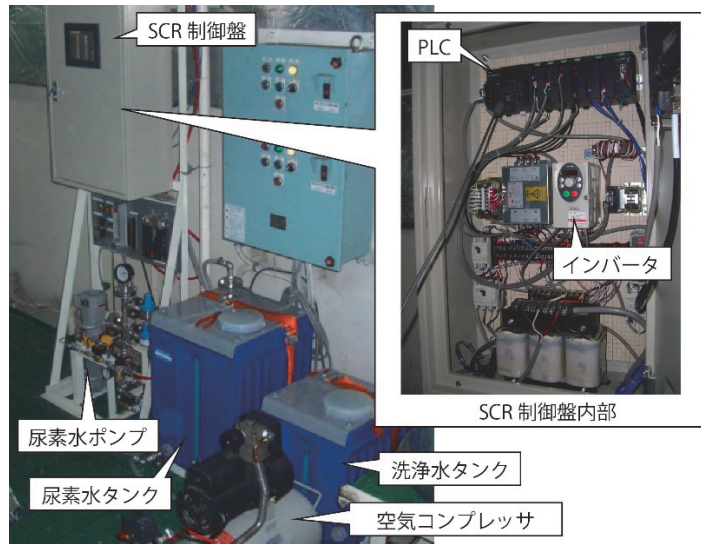


図 3.5 機関室に設置した尿素水噴射システムの外観 (2009 年 3 月)



(a) 本船への尿素水の補給



(b) タンクローリ

図 3.6 尿素水の補給 (2009 年 9 月)

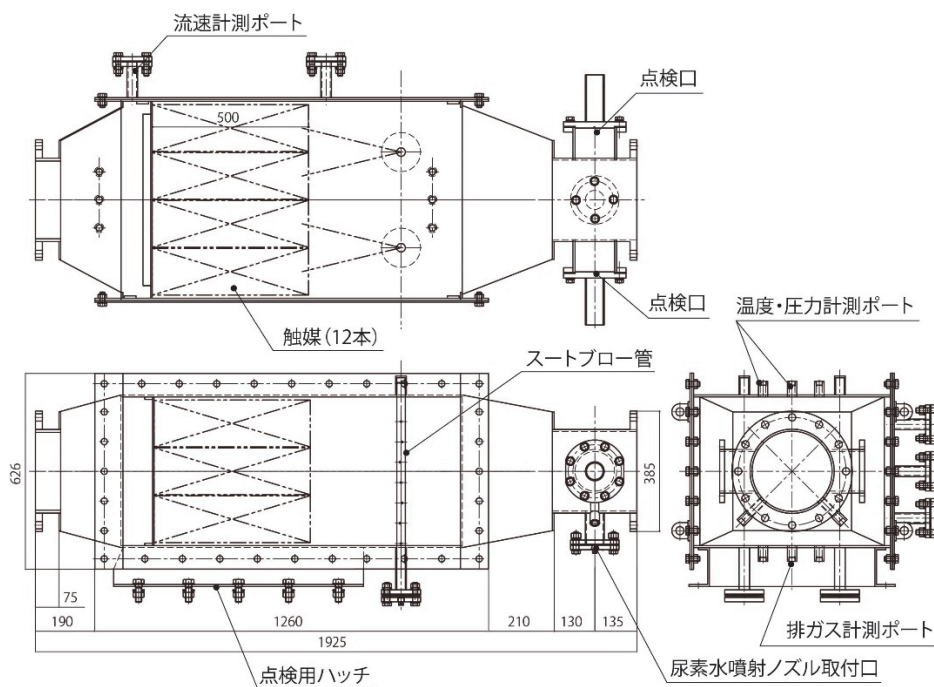


図 3.7 触媒反応器 (2012 年 9 月)

表 3.2 SCR 脱硝装置のフィールド試験期間と排ガス暴露時間, SCR 脱硝装置の運転時間

耐久試験	期間	排ガス暴露時間	SCR 運転時間
耐久試験準備・調整	2009 年 3 月～2009 年 9 月	928 時間	319 時間
触媒耐久試験①	2009 年 9 月～2012 年 5 月	10,395 時間	2,470 時間
触媒耐久試験②	2012 年 9 月～2013 年 12 月	3,004 時間	2,151 時間
触媒耐久試験③	2015 年 1 月～2015 年 12 月	2,440 時間	962 時間
触媒耐久試験④	2016 年 4 月～2017 年 9 月	4,220 時間	2,140 時間
合 計	8.5 年間（約 75,000 時間）	23,817 時間	9,486 時間

3.3 フィールド試験におけるトラブル事例

表 3.2 において、排ガス暴露時間と SCR 脱硝装置の運転時間が異なるのは、SCR 脱硝装置に不具合が生じ、SCR 脱硝装置の運転ができなかったことが主原因である。例えば、2009 年 11 月には、尿素水が空気ラインを逆流し、コンプレッサ内に多量の尿素水が流入していることを確認した。この原因は空気コンプレッサのトリップが原因であると考えられたため、この対策としては、制御プログラムを見直し、空気流量の監視とインタロック機能の追加などを行った。また、ノズル先端やノズル配管が尿素水によって詰まるといったトラブルが度々確認され、ノズル及びノズル配管の変更、またはノズル洗浄ラインの追加や制御プログラムの改良によって対応した（図 3.8 参照）。図 3.9 はノズル先端に不具合が生じた際の噴霧の写真である。

2012 年 8 月には、尿素水の放出ラインに使用していた電磁バルブの不具合が確認された。図 3.10 は電磁バルブを分解したときの写真であり、電磁バルブ入口側に白色の析出物が堆積しており、シール部が破損していることが確認された。なお、2015 年 2 月には、それまでに使用していたほぼすべての電磁バルブを交換している。また、2015 年 2 月の点検時には、図 3.11 に示すように、空気配管の一部に尿素水の固形物が析出していることが確認された。そのため、すべての空気配管を交換し、20,000 時間近く運転した空気コンプレッサも交換した。さらに、2015 年 12 月には、尿素水ポンプのチェックバルブが汚れにより動作不能となり、尿素水が流れなくなるといった不具合が確認された（図 3.12）。この不具合については、チェックバルブを分解・清掃することで解決できたが、これらの周辺機器の点検・メンテナンスの重要性を改めて認識できた。

長期のフィールド試験中には、尿素水の汚れが確認されることがあった。図 3.13(a)はその一例であり、機関室に設置している尿素水タンクに多量のさびと思われる粒子が含まれ、尿素水が茶色く変色している。これは船付きの尿素水タンク（潤滑油セトリングタンク）にさびが生じたことが原因であると考えられる（図 3.13(b)参照）。尿素水の汚れが脱硝性能に及ぼす影響は明らかではないが、尿素水タンクの定期的な清掃等の対応が必要であると考えられる。なお、今回の試験においては尿素水の汚れによる噴射ノズルの閉塞は確認されなかった。

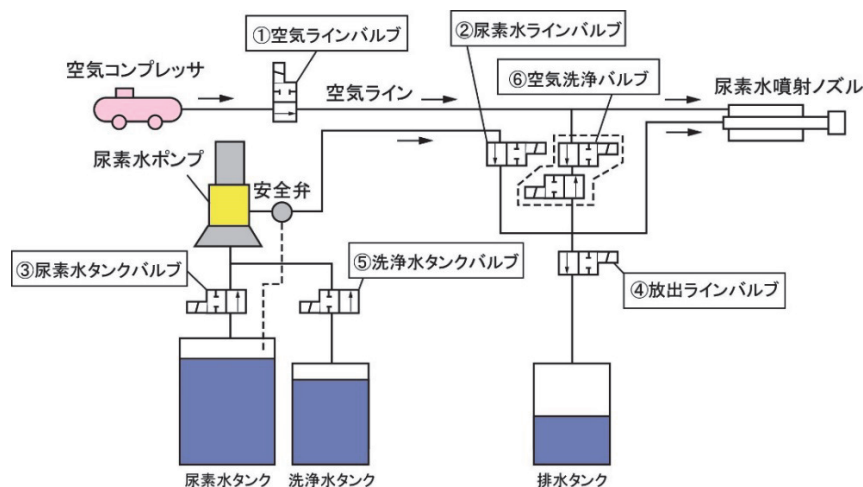


図 3.8 ノズル洗浄ラインを追加した尿素水噴射システム

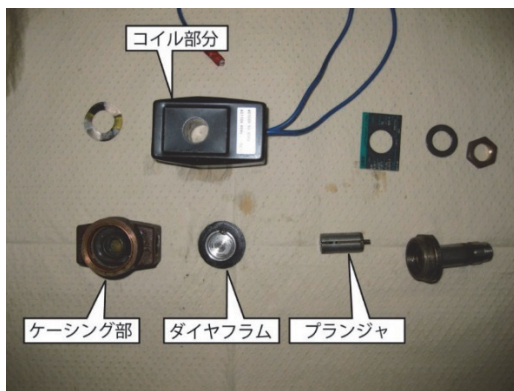


(a) 清掃前の噴霧



(b) 清掃後の噴霧

図 3.9 不具合が生じた尿素水噴射ノズル (2012 年 3 月)



(a) 分解した電磁バルブ (2012 年 8 月)



(b) 電磁バルブ入口側の析出物 (2012 年 8 月)



(c) シール部の破損 (2012 年 8 月)



(d) 交換した電磁バルブ (2015 年 2 月)

図 3.10 不具合が生じた尿素水ラインの電磁バルブ

さらに重大なトラブル事例として、脱硝触媒自身の破損がある。図 3.14 は、触媒耐久試験③の終了時に確認されたトラブルであり、新たな脱硝触媒を搭載して 2,400 時間程度の排ガス暴露をした後、破損した触媒である。この原因は、触媒耐久試験のため外形寸法が異なる触媒を組み合わせて搭載しており、触媒の角部が隣の触媒に強く接触し、長時間の振動によって破損に至ったものと考えられる。通常、異なる形状の触媒を組み合わせて使用することではなく、特異な事例ではあるが、脱硝触媒の長期使用においては触媒の取り付け方法や振動対策についても考慮が必要であることが再確認できた。

一方、SCR 脱硝装置の制御に使用していた PLC 及びそのモニタ（タッチディスプレイ）は、SCR 脱硝装置の搭載時から撤去工事までの 8.5 年間、機関室内で適切な運転を続け、不具合は確認されなかった。PLC の電源は

本船のドック期間を除いてほとんど切られることはなく、約 75,000 時間の運転を行ったことになる。夏期の機関室は温度が 40℃を超えることもあり、その耐久性及び信頼性が十分であることを確認できた。

以上のように、長期フィールド試験の実施においては様々な不具合が生じ、その対策を施すことによって多くの知見が得られた。これらの知見は、実用化される船用 SCR 脱硝装置の開発に大きく貢献できるものと考えている。表 3.3 に、長期フィールド試験におけるトラブル事例とその対策をまとめておく。

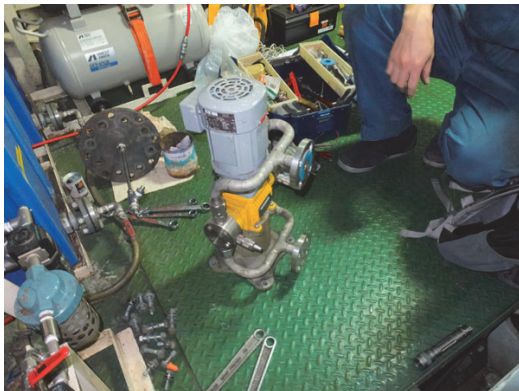


(a) ホース



(b) カプラ

図 3.11 不具合が生じた空気配管（2015 年 2 月）

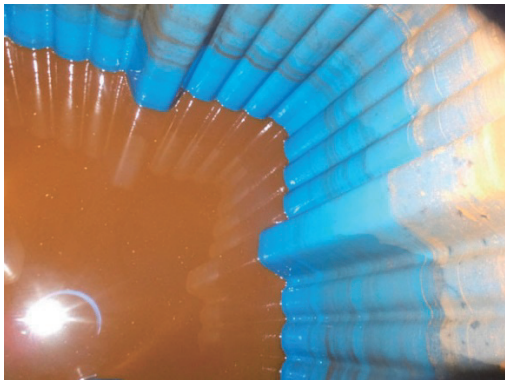


(a) 尿素水ポンプの点検



(b) チェックバルブの分解・清掃

図 3.12 尿素水ポンプの不具合（2015 年 12 月）



(a) 機関室内の尿素水タンク（2015 年 2 月）



(b) 船付きタンクのさび（2013 年 3 月撮影）

図 3.13 尿素水の汚れ



(a) 反応器後流部に堆積していた触媒の破片



(b) サイレンサ内部に堆積した触媒

図 3.14 脱硝触媒の破損 (2016 年 2 月撮影)

表 3.3 SCR 脱硝装置のフィールド試験における主なトラブル事例

確認時期	トラブル事例	対策
2009 年 7 月	排気管中に尿素水の固化物質（シアヌル酸）が付着	尿素水噴射ノズルの改良，点検窓の取り付け，停止時の液だれ防止対策
2009 年 11 月	尿素水が空気ラインを逆流し，コンプレッサタンク内に多量の尿素水が流入	空気流量の監視とインタロック機能の追加，空気流量計及びレギュレータの交換
2010 年 5 月	電磁バルブ周辺の尿素・空気ライン（ノズル）の詰まり	電磁バルブの二重化，取り付け方向の見直し，チェックバルブの追加（逆流防止）
2010 年 7 月	ノズル周辺の詰まり	尿素水ノズル及び空気配管の洗浄，空気流路の拡大
2011 年 4 月	ノズル周りにコーン状の固形物が生成	尿素水ノズルの洗浄
2012 年 8 月	尿素水の放出ラインに使用していた電磁バルブの不具合	電磁バルブの交換
2012 年 9 月	触媒表面へのすすの堆積	スートブロー管の取り付け（触媒反応器の新規製作と交換）
2015 年 2 月	電磁バルブの不具合	すべての電磁バルブの交換
2015 年 2 月	空気配管の一部に尿素水の固形物が析出	すべての空気配管の交換，空気コンプレッサの交換
2015 年 2 月	尿素水の汚れ	尿素水タンクの清掃
2015 年 8 月	空気流量の不足	空気流量計内部の汚れが原因であり，新品に交換
2015 年 8 月	ノズル周辺の詰まり	尿素水ノズル（配管）の洗浄
2015 年 10 月	SCR 出口排ガス温度の指示値異常	熱電対の断線を修理
2015 年 12 月	尿素水流量の低下	尿素水ポンプのチェックバルブ原因であり，分解・清掃により復旧
2015 年 12 月	脱硝触媒の破損	異なる形状の触媒を使用する場合，触媒をステンレス鋼製の枠で保護
2016 年 2 月	排ガス計測ポートの配管破損	配管の交換
2016 年 5 月	空気ラインホースの破損	一部ホースの交換

3.4 触媒性能の詳細分析

前節で述べたフィールド試験の初期の触媒耐久試験（表3.2の①）において、脱硝触媒は約2,400時間の脱硝運転を含む約10,000時間排ガスに暴露されている。図3.15は触媒回収までの脱硝性能を計測した結果である。ここで、図中の縦軸の脱硝率は、脱硝触媒前後のNO_x濃度を基に計算したNO_xの削減率（触媒前後のNO_x濃度の差と触媒前のNO_x濃度の比）を示している。横軸の当量比とは、触媒に流入するNO_xと過不足なく反応する量を100%とした尿素水の噴射量を表す数値である。すなわち、脱硝触媒において理想的な脱硝反応が行われた場合、脱硝率は当量比と同じ数値になる。同図には、当量比と脱硝率が同じ数値になる場合を、理想値として実線で示している。計測は実運航や荷役中の船上で実施されており、機関負荷率の変動や排ガス流量の推算誤差がある。そのため、還元剤噴射量から計算される当量比のばらつき及びNO_x濃度の計測値に変動に起因する脱硝率のばらつきが大きいものの、排ガス暴露時間が1,600～7,200時間における脱硝性能の低下はほとんど確認できない。これは脱硝触媒の性能低下に比べてSCR脱硝装置への触媒搭載量が多く、脱硝触媒の性能低下が装置全体の脱硝率に与える影響が小さいためである。そのため、実船において排ガス暴露をした触媒を回収し、陸上の試験設備を用いて触媒単体の性能試験を行うこととした。

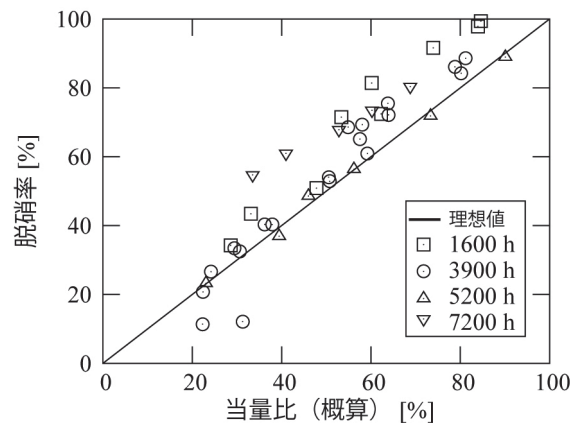


図 3.15 実船での脱硝性能測定結果

図3.16に示すように、本装置より回収した反応器断面中央上段の触媒から、5×5セル（18mm×18mm）、長さ60mmの試験片を切り出した。同図に示すように、前段から4つ、後段から3つの試験片を切り出し、マイクロリアクタと呼ばれる触媒が設置された小型反応器の前後のガス成分を測定できる装置を使用して、脱硝率を測定した。なお、マイクロリアクタに流すガスは、各種ガスボンベの混合ガスを使用した。また、脱硝性能の評価には、次式に示す暴露触媒と未使用触媒の一次反応速度定数比 k/k_0 を用いる。

$$k/k_0 = \frac{\ln(1-\eta/100)}{\ln(1-\eta_0/100)} \quad (1)$$

ここで、 η : 暴露触媒の脱硝率[%], η_0 : 未使用触媒の脱硝率[%]であり、 k/k_0 の数値が小さいほど脱硝性能の低下が大きく、数値が1に近付くほど性能低下が少なく、未使用触媒の性能に近いこととなる。

図3.17に切り出した触媒の排ガス上流端からの距離に対する k/k_0 の試験結果を示す。これより、 k/k_0 は、排ガス上流側ほど低下していることがわかる。一方、触媒最後流部分の触媒の k/k_0 は、ほぼ1となっており脱硝性能がほぼ新品の状態であることが確認できる。

還元剤と排ガス中の硫黄分から生成される酸性硫酸が触媒表面に付着した場合の脱硝性能低下は、350℃程度まで加熱することで酸性硫酸が分解し、脱硝性能が回復することが知られている¹⁾。そのため、前段及び後流の脱硝性能の低下が顕著な試験片（図3.17にA及びBと示した試験片）を350℃に加熱し、加熱時間に対する脱硝率の変化を調べた。図3.18はその試験結果であり、脱硝性能の低下が顕著な触媒試験片は、350℃に加熱しても脱

脱硝性能の回復は確認されなかった。したがって、この脱硝性能低下の原因は酸性硫酸の付着によるものではなく、排ガス中に存在する燃料や潤滑油由来の重金属などによる被毒の影響が大きいと考えられる。

一方、本 SCR 脱硝装置では、 k/k_0 が 0.5 程度に低下した場合でも適切な脱硝率が保たれるように十分な量の触媒を搭載していたため、図 3.15 に示した実船での NOx 濃度の計測では、脱硝性能の低下は確認されなかった。すなわち、長時間の排ガス暴露によって脱硝性能が低下した場合であっても、脱硝性能の低下を考慮して触媒量を決定することで、十分な脱硝性能を維持できることが確認された。

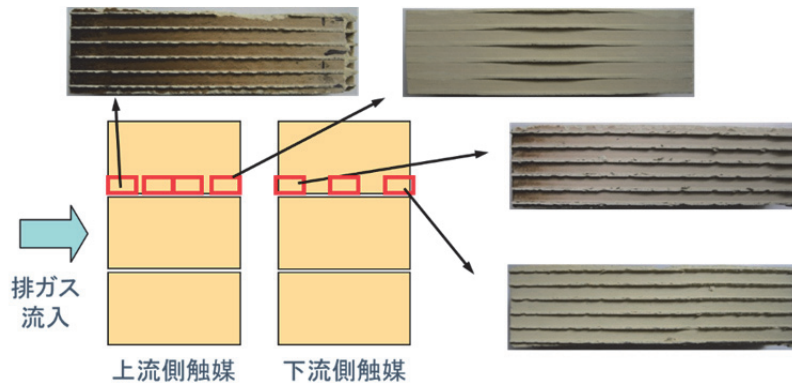


図 3.16 触媒の切り出し位置及び触媒断面

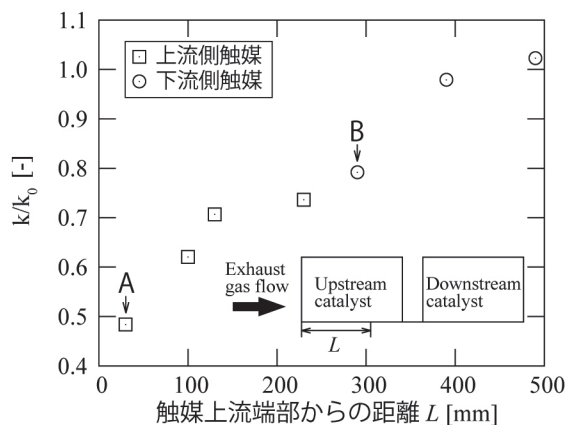


図 3.17 上流部からの距離に対する脱硝性能の変化

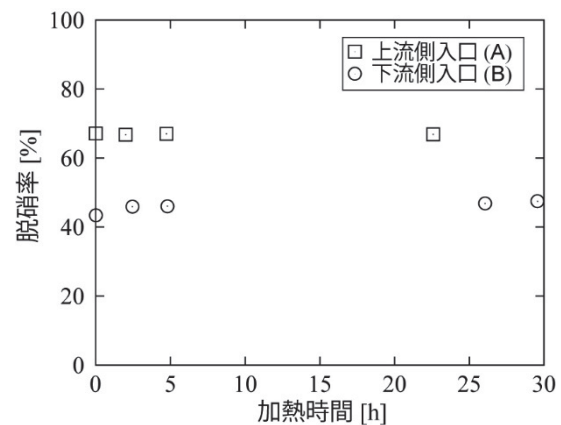


図 3.18 加熱時の脱硝性能の変化

3.5 SCR 脱硝触媒の長期性能予測

前節に述べた試験の結果、ディーゼル機関の排ガスに長期間暴露された触媒の脱硝性能の変化が明らかになった。本節では、その結果を整理し、脱硝触媒の長期性能予測を行う。

排ガス暴露約 10,000 時間の触媒の詳細な脱硝性能を調べた結果、最上流部の k/k_0 が約 0.5、140 mm 下流の k/k_0 が約 0.7、最下流の触媒試験片の k/k_0 がほぼ 1（新品と同等）であることがわかった。また、この脱硝性能の低下は、加熱による性能回復がないことも確認された。図 3.19 は、脱硝触媒の長期性能予測のために、触媒上流部からの距離に対する触媒の k/k_0 の変化を触媒上流部からの距離に対して直線で近似した結果である。これより、前段及び後段の両方の触媒において、触媒の中央付近は、近似直線よりやや上方にはずれるが、概ね直線近似が可能であることがわかる。

図 3.20 は、一連の触媒耐久性試験の途中で一部の触媒を抜き出して、触媒最上流部の脱硝性能の変化をまとめた結果であり、触媒最上流部の k/k_0 は時間経過に対して直線で近似できることがわかる。

以上の結果から、 k/k_0 の低下は上流端部からの距離に逆比例し、最上流部の k/k_0 の低下は排ガス暴露時間に比例すると仮定すると、図3.21に示すような触媒装置全体の k/k_0 の時間変化を推定することができる。なお、同図は、本フィールド試験に用いたSCR脱硝装置の触媒量を想定して計算した結果である。

さらに、得られた k/k_0 の時間変化を元に触媒装置全体の脱硝率の変化を推算する。脱硝率の計算には、実測値を元に排ガス温度360℃、入口NOx濃度1600 ppmとし、式(2)に示す一次反応速度定数と脱硝率の関係式を用いた。

$$\eta = \phi \left(1 - \exp\left(-\frac{Ap}{SV} k_0 \frac{k}{k_0}\right) \right) \quad (2)$$

ここで、 ϕ : 当量比, Ap : 比表面積比 [m^2/m^3], SV : 空間速度 [h^{-1}], k_0 : 未使用触媒の反応速度定数 [m/h], k/k_0 : 一次反応速度定数比である。IMOのNOx 3規制の削減率を満足するため当量比 ϕ を0.8とした。また、未使用触媒の反応速度定数の温度依存は、式(3)に示すアレニウスの式に従うと仮定した。

$$k_0 = \alpha \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

ここで、 α : 頻度因子 [m/h], E : 活性化エネルギー [J/mol], R : 気体定数 [$8.314 \text{ J}/\text{mol K}$], T : 絶対温度 [K]である。頻度因子 α 及び活性化エネルギー E は、触媒の脱硝性能の測定結果から30638 m/h及び31052 J/molとした。

図3.22は、SV値を5000, 10000, 15000 h^{-1} とした場合の経過時間に対する脱硝率の変化と触媒後流の未反応アンモニアの濃度を示している。この未反応アンモニアは、SCR脱硝装置後流の排気管の腐食を招くだけでなく人体への毒性があるため、多量のアンモニアの排出は避けなければならない。仮に未反応アンモニアの濃度が30 ppmになるまでの時間を運転可能時間とすると、SV値が5000, 10000, 15000 h^{-1} のとき、それぞれ約21,000時間、16,500時間、12,000時間となる。すなわち、年間の機関運転時間を3,000時間、SV値を10000 h^{-1} とした場合、5.5年程度で脱硝触媒を交換することになると推定される。なお、この推定計算は、本フィールド試験に用いたSCR脱硝装置の試験結果から求めており、触媒の種類や排ガス温度等が異なる場合、長期間の脱硝性能の低下については、より詳細な検討が必要である。

なお、上記の脱硝触媒の長期性能予測において、SCRの運転時間ではなく、排ガス暴露時間に対する脱硝性能の変化を整理している。実際のSCR脱硝装置の運用時には、排ガスだけでなく還元剤である尿素水が脱硝触媒の上流で排ガス中に噴霧されるが、SCR脱硝装置に使用する尿素水には触媒の活性成分を被毒するような物質は含まれていないため、脱硝性能の低下に与える影響は小さいと考えられる。

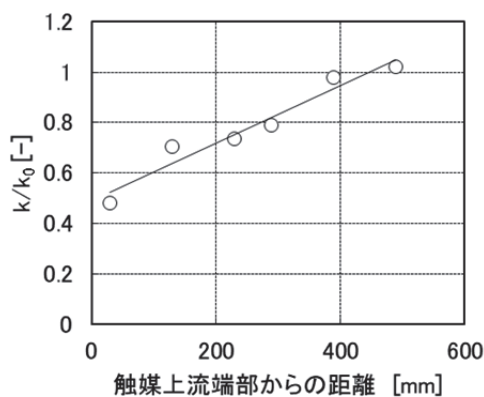


図3.19 触媒上流端部からの距離 k/k_0 の関係

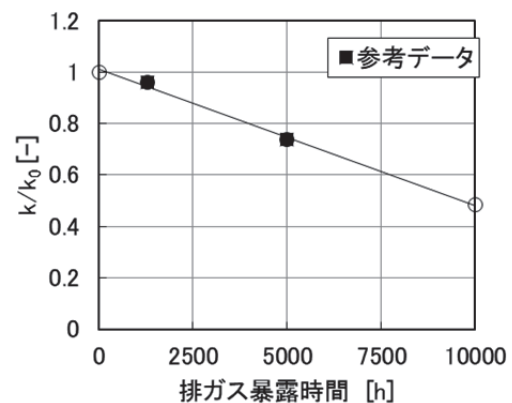


図3.20 触媒最上流部の k/k_0 の時間変化

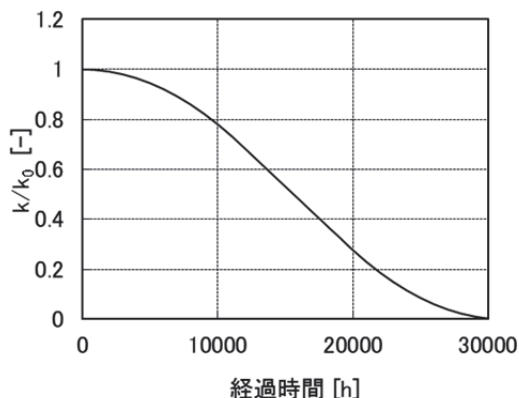
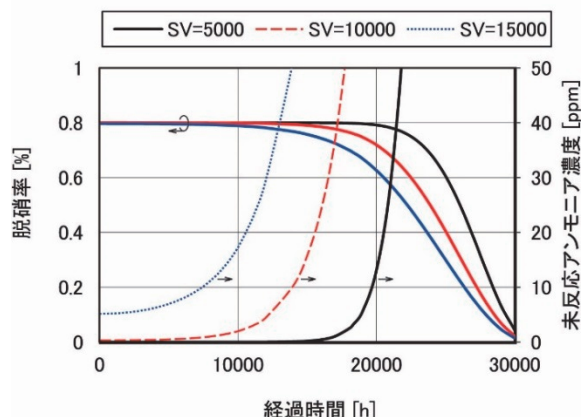
図 3.21 触媒装置全体の k/k_0 の時間変化

図 3.22 脱硝率・未反応アンモニア濃度の予測

3.6 まとめ

本章では、2009 年から 2017 年まで実施してきた SCR 脱硝装置のフィールド試験について述べるとともに、長期間使用した触媒の脱硝性能の変化を詳細に調べた結果、並びにその結果に基づき長期間の脱硝性能の低下予測を行った結果について記した。

SCR 脱硝装置の長期フィールド試験においては様々な不具合が生じた。不具合の多くは個別の装置構成、あるいは制御プログラムに起因するものであるが、その不具合対策から得られた知見は、今後の船用 SCR 脱硝装置の開発に大きく貢献できるものと考えている。

また、長期間使用した触媒の脱硝性能の変化や排ガスに暴露された脱硝触媒の長期性能予測についての成果は、今後の船用 SCR 脱硝装置の開発や運用に大きく貢献できるものと考えている。さらに、より長期間の SCR 脱硝装置の運転結果や異なる条件で使用される脱硝触媒の試験結果が蓄積されれば、より高精度かつ実用的な脱硝触媒の長期性能予測が可能になるものと考えられる。

4. C 重油使用時の主機排ガスが触媒性能に及ぼす影響

SCR 脱硝装置は、中・高速の 4 ストロークディーゼル機関だけでなく、主に主機として搭載される低速 2 ストロークディーゼル機関への適用も検討されている。低速 2 ストロークディーゼル機関の排ガスは、4 ストロークディーゼル機関の排ガスに比べて温度が低いだけでなく、使用される燃料や潤滑油が異なるため排ガスに含まれる成分も異なる。これらが脱硝触媒に与える影響を調べるために、低速 2 ストロークディーゼル機関の排ガスに触媒を暴露し、性能変化と付着物を調査した。

4.1 排ガス暴露試験装置

前章に示されるセメント運搬船パンフィックシーガルの主機である低速 2 ストロークディーゼル機関 (3883 kW, 210 min⁻¹) の排気管に設置されているコンポジットボイラに、排ガス暴露試験装置を設置し、触媒試験片の排ガス暴露試験を実施した。図 4.1 及び図 4.2 に設置したコンポジットボイラの位置及び設置時の写真を示す。図 4.2 に示すように、8 つの触媒試験片を保持することができる。

触媒試験片は、本船の運転中、C 重油を使用した主機の排ガスに暴露される。本装置では、脱硝は行えないため、酸性硫安による触媒性能の低下はないが、長時間主機排ガスに暴露された触媒を分析することで、主機排ガスが触媒に与える影響を調査することができる。本装置設置部分での排ガス温度は、主機の負荷率が 85 % のときに約 300℃程度である。排ガス暴露装置は、2012 年 9 月に設置した後、2012 年 10 月及び 2013 年 2 月に触媒試験片を回収している。それぞれの排ガス暴露時間（主機の積算運転時間）は 250 時間及び 1,850 時間である。

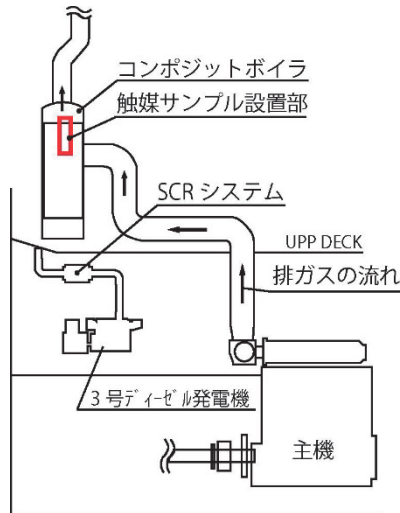
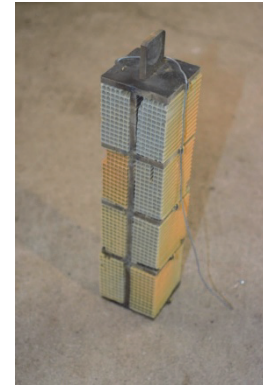


図 4.1 コンポジットボイラの位置



(a) 設置部

(b) 触媒固定部

図 4.2 触媒固定部の外観

4.2 触媒性能の変化

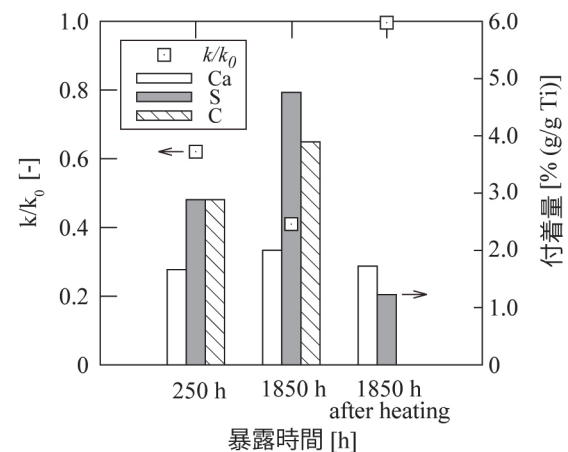
暴露時間が、250 時間及び 1,850 時間の触媒試験片を回収し、脱硝性能試験と蛍光 X 線分析装置による付着物の元素分析を行った。図 4.3 は回収した触媒の断面の写真である。これより、触媒試験片のセル内部までダストが付着しており、触媒試験片は脱硝性能評価に適切な排ガス暴露がされていることがわかる。

図 4.4 に回収した触媒の脱硝性能試験の結果並びに主な付着物の付着量を示す。ここで、付着量は触媒の主成分であるチタン 1 g 当たりの付着量に換算している。一次反応速度定数比 k/k_0 は、暴露時間とともに低下している。また、1,850 時間の排ガス暴露をした触媒試験片は、マイクロリアクタにより 350℃の空気を流して 22 時間程度の加熱をすることで、未使用時の k/k_0 と同様まで回復し、硫黄、炭素分の減少が確認された (図 4.5 参照)。さらに、TG/DSC-FTIR (FT/IR 付属示差走査熱量計) による分析結果を図 4.6 に示す。図中の縦軸は、分析サンプルの初期重量を 100 %とした変化割合を示しており、Gram Schmidt は、TG/DSC-FTIR において、分析サンプルから発生するガス量を示す値である。350℃以上に加熱すると、付着物を含む触媒総重量の低下とともに、ガスの発生が確認された。また発生したガスは CO_2 、 SO_2 、水分であった。

本試験に使用した主機排ガスを暴露した触媒試験片には還元剤を流していない。そのため、脱硝性能が低下する原因は、還元剤に由来する酸性硫酸の付着ではなく、排ガス中のすす、未燃の炭化水素や硫黄酸化物を含むダストの付着が原因であると考えられる。



図 4.3 回収した触媒サンプルの断面 (1850 時間)

図 4.4 触媒全体の k/k_0 及び付着量の時間変化

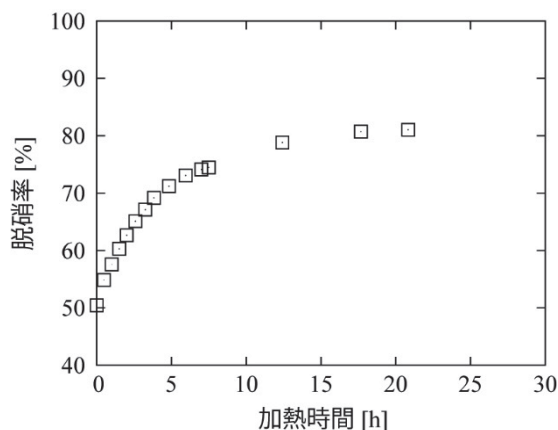


図 4.5 暴露触媒の加熱時の脱硝率の変化

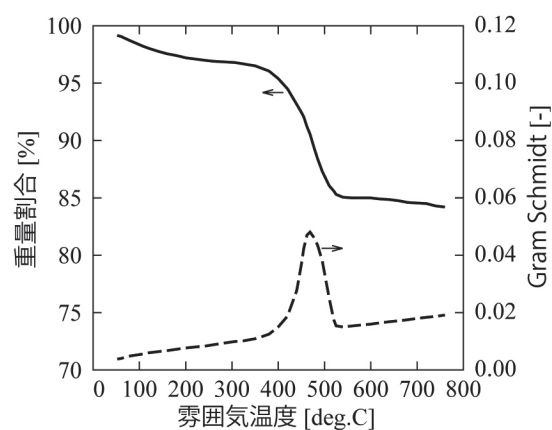


図 4.6 TG/DSC-FTIR による分析結果

4.3 まとめ

低速 2 ストロークディーゼル機関の排ガスに暴露された脱硝触媒は、加熱による脱硝性能の回復が可能であるものの、高速 4 ストロークディーゼル機関の排ガス暴露時間と比較して短時間で性能低下することが確認された。脱硝性能低下の原因を特定するには至っていないが、本実験では還元剤を噴射していないため燃料油中の硫黄分による影響は少ないと考えられる。この脱硝性能の低下は、350℃程度の加熱により回復し、加熱時に触媒総重量の低下とともに、CO₂、SO₂、水分の発生が確認された。そのことから、この性能低下は排ガス中のすす、未燃の炭化水素や硫酸化合物を含むダストの付着が原因であると考えられる。

また、低速 2 ストロークディーゼル機関に SCR 脱硝装置を設置する場合、350℃程度の加熱により付着物の除去ができることを考慮すると、触媒への付着物の防止または低減のために機関の調整による排ガス温度の上昇やバーナなどの昇温装置、排ガス中のダスト等を取り除くための DPF (Diesel particulate filter, ディーゼル微粒子捕集フィルタ) 等の装置が有効であると考えられる。

また、実運航中、脱硝触媒が排ガスに暴露される時間を短くするためのバイパス管の設置等の対処が必要であると考えられる。なお、低速 2 ストロークディーゼル機関においても、燃料油や潤滑油中には、触媒の活性成分を被毒する物質が含まれていることを考慮すると、高速 4 ストロークディーゼル機関の排ガス暴露で確認された、加熱では回復しない性能低下も発生すると考えられる。

5. あとがき

本報告では、SCR 脱硝装置に使用される触媒の性能低下に着目し、上記の実海域における SCR 脱硝装置のフィールド試験を継続することで、SCR 脱硝装置の耐久性について調査した。そして、高速 4 ストロークディーゼル機関に設置した SCR 脱硝装置の長期間のフィールド試験の結果及び回収した脱硝触媒の脱硝性能を評価した結果、さらにフィールド試験中に実施した低速 2 ストロークディーゼル機関の排ガスに暴露した触媒の脱硝性能を評価した結果について報告した。

上述のとおり、SCR 脱硝装置の長期フィールド試験においては様々な不具合が生じた。不具合の多くは個別の装置構成、あるいは制御プログラムに起因するものであるが、その不具合対策から得られた知見は、今後の船用 SCR 脱硝装置の開発に大きく貢献できるものと考えている。

また、A 重油を使用した高速 4 ストロークディーゼル機関に設置された SCR 脱硝装置において、耐久試験を実施した後の脱硝触媒の脱硝性能変化を詳細に調査することで、以下の結果が得られた。

- (1) 脱硝触媒の脱硝性能は、長時間の排ガス暴露により排ガス上流部ほど低下し、脱硝性能低下は排ガス暴露時間におおよそ比例する。

- (2) 長時間の排ガス暴露による脱硝性能低下は加熱では回復しないことから、この性能低下は排ガス中に存在する燃料や潤滑油由来の重金属などによる触媒活性成分の被毒の影響が大きいと考えられる。
- (3) 耐久試験の結果から長期間の脱硝性能を予測することができ、触媒体積 (SV 値) に応じて、10,000~20,000 時間程度の運転が可能であることが推定される。

C 重油を使用した低速 2 ストロークディーゼル機関の排ガスに脱硝触媒の暴露試験を行い、触媒の性能変化と付着物の分析を実施することで下記の知見を得た。

- (1) 脱硝触媒の脱硝性能は、長時間の排ガス暴露により低下する。この脱硝性能の低下は A 重油を使用した高速 4 ストロークディーゼル機関の場合と比較して大きい。
- (2) 長時間の排ガス暴露による脱硝性能低下は 350℃程度の加熱により回復し、加熱時に触媒総重量の低下とともに、CO₂、SO₂、水分の発生が確認された。そのことから、この性能低下は排ガス中のすす、未燃の炭化水素や硫酸酸化物を含むダストの付着が原因であると考えられる。

本研究を開始した当初、船用ディーゼル機関に取り付けた SCR 脱硝装置を長時間運転した例は少なく、耐久性に関する知見は十分ではなかった。本研究の成果は、今後の船用 SCR 脱硝装置の開発や運用に大きく貢献できるものと考えている。

謝 辞

本報では、海上技術安全研究所の第3期中期計画期間 (平成23~27年度) に実施した研究課題「NOx低減技術の高度化に関する研究」及び第4期中期計画期間 (平成28年度~) に実施している研究課題「船舶から排出される大気汚染物質に関わる環境対策技術に関する研究」の研究成果の一部を紹介した。これらの研究を実施するにあたって、SCR脱硝装置の実船フィールド試験については、東海運株式会社並びに太平洋セメント株式会社の方々に多大な協力をいただいている。関係各位に深く感謝申し上げます。

また、耐久試験に使用した脱硝触媒の準備並びに評価においては、触媒メーカーやエンジンメーカーの方々等。所内外の多くの方の協力をいただいている。ここに感謝の意を称します。

参考文献

- 1) 平田宏一, 高木正英, 岸武行, 他: 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, 海上技術安全研究所報告, 第11巻第2号 (2011), pp.1-18.
- 2) 平田宏一, 岸武行, 仁木洋一: SCR を装備した船用ディーゼルエンジンの認証技術に関する研究, 海上技術安全研究所報告, 第12巻第4号 (2013), pp.43-50.
- 3) 仁木洋一, 平田宏一, 岸武行, 他: 船用 SCR 脱硝装置の耐久性能に関する調査研究, 第83回マリンエンジニアリング学術講演会 (2013), pp.13-14.
- 4) 新田好古, 平田宏一, 仁木洋一: 船用ディーゼル機関の排ガスに暴露された触媒の脱硝性能, 第83回マリンエンジニアリング学術講演会 (2013), pp.11-12.
- 5) Yoichi Niki, Koichi Hirata, Yoshifuru Nitta, et al.: THE DEACTIVATION OF THE CATALYST USED IN THE SCR SYSTEM INSTALLED ON THE SHIP, Proceedings of 10th the International Symposium on Marine Engineering, (2014), Paper-ISME116.
- 6) 第一中央汽船, 日本ガイシ, 海上技術安全研究所: スートフィルタを用いた排ガス処理システムに関する研究開発, <http://report.classnkrx.com/researchresult.nsf/>, (2016).

