

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

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

Studies on SCR NO_x Removal System for Marine Diesel Engines

by

Takeyuki KISHI, Koichi HIRATA and Sumito NISHIO, Masahide TAKAGI,
Eiichi MURAOKA, Tetsugo FUKUDA and Tateo NAGAI

1. まえがき

船舶から排出される NO_x は、主に船舶のエンジンにおける燃焼過程で酸素と空気中の窒素が反応することにより発生する。NO_x は健康被害を引き起こすもので、陸上においては発電所などの固定排出源やトラックでは、既に厳しい規制が導入され、それに対応する NO_x 削減技術 (SCR (選択還元触媒) 脱硝装置等) が確立されつつある。船舶から排出される NO_x についても、規制の必要性が国連の専門機関である国際海事機関 (IMO) で指摘され、検討されている。筆者らは、このように環境に悪影響を及ぼす NO_x を削減するための技術課題の解決に取り組んでいる。

船舶では、発電所等に適用されている NO_x 削減技術と異なり、排気ガス後処理装置 (脱硝触媒) を設置できるスペースが限られる。また、使用燃料についても硫黄分が高いなど低質油が使われる場合が多く、エンジンの大きな負荷変動も存在することが一般的で、これらの制約要因に適した NO_x 削減技術が必要となる。そのためには、SCR 触媒の脱硝性

能について、船用を踏まえた排気ガスの温度や排気ガス流量等に関して詳細にデータを収集する必要がある。マイクロリアクターは、少量の触媒を電気炉で一定温度に保ち、そこに少量の一定量の模擬排気ガスを通せるようにした小型の反応炉で、触媒通過後の NO_x 成分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、詳細なデータを低コストで収集可能である。また、実際に船用機関の排気ガスの脱硝試験を行い、マイクロリアクターのデータが実際の船用機関の脱硝装置設計に資することを確認する必要がある。

NO_x 削減については、国土交通省の指導のもと、現在、日本財団の助成を得て (社) 日本船用工業会が「スーパークリーンマリンディーゼル」の研究開発を低速ディーゼル機関、中速ディーゼル機関及び小形高速ディーゼル機関の3グループで実施中であり、当研究所も「中速船用ディーゼル機関の排ガス後処理装置の技術開発」に協力し、マイクロリアクターを用いた触媒の要素試験等を行ったところであり、参加企業の了解を得て今回報告するものである。

2. SCR 脱硝触媒を船用機関へ適用する場合に生じる問題点

SCR 脱硝触媒を用いた脱硝装置は、現在発電所等、陸用の一部ですでに用いられているが、前述の通り、船用で想定される使用環境とは大きく異なっている。また、それら SCR 脱硝触媒のメーカーから公開されている触媒データは、発電所等陸用での利用に必要な最小限のデータのみである。

加えて、船舶は、その船種により船用機関の形式や最大出力は様々であり、機関の運転のパターンも個船により多種多様である。また、トラックと比して排気ガスの温度も一般的に低い。そのため、船用機関のための SCR 脱硝装置を開発するためには、独自にさまざまな状況における触媒データを収集する必要がある。

SCR 触媒のデータ収集については、最終的には実機の排気ガスによる触媒性能試験が必要であるが、実機の排気ガス中には、触媒表面を覆うすすなど、触媒性能を低下させる様々な物質が入っている。脱硝性能データ収集の際には、触媒性能に影響を及ぼす因子を個別に調べる必要があり、そのためには、触媒に通す排気ガスを、ボンベガス等の清純なガスから模擬的に生成し、さらに触媒の温度を電気炉で制御するなどして、触媒性能に影響を及ぼす因子を個別にかつ独立に付加することが必要である。マイクロリアクタはこれら様々な因子が個別にかつ独立に付加することが可能である。よって本研究では、SCR 脱硝触媒の脱硝性能に関する基礎データについて、マイクロリアクタを用いて実験的に調べ、さらに、実機ディーゼル機関の排気ガスの脱硝実験を行い、SCR 脱硝装置の船用化に関する基礎調査を行った。

3. 脱硝触媒の基礎データ収集

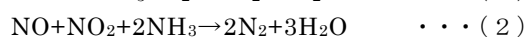
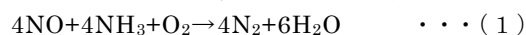
船用機関の燃料は多くの場合、低質油、すなわち硫黄分が多く含まれた C 重油を燃料として用いられている。そこで、硫黄分が排気ガス中に多く含まれても永久被毒（一度劣化すると二度と触媒性能が復活しないこと）が生じない、チタニア・バナジア系脱硝触媒を評価用触媒とした。評価した触媒は、2 社（以下、A 社及び B 社）がそれぞれ製造している、低温用、中温用、および高温用 3 種類、すなわち合計 6 種類を準備し、評価した。すべて格子状の形状であり、セル数（格子の細かさ）については、1 辺 15cm あたり 45 セルのものを用いた。なお脱硝反応に必要な NH_3 については、尿素水を排気ガス中で噴

霧し加水分解により NH_3 を生成する方式を用いた。

触媒の評価について、温度と脱硝率との関係等を調べた。脱硝率については、マイクロリアクタにより、指定した温度状態の触媒に一酸化窒素 (NO) が含まれた模擬排気ガスを通過させ、触媒通過前後の NO の変化を調べ、脱硝率を求めた。温度範囲は、船用機関の排気ガスの温度範囲と考えられる 500°C 以下を中心に実験を行った。なお、評価に用いた触媒は、約 2cm 角の正方形断面で長さ約 20cm に加工したのを用い、模擬排気ガス流量は毎分約 21 リットルとした。陸用に比して船内では排気ガス流量の多さに対して脱硝装置に割けるスペースが限られるため、触媒の外径体積が少ない条件で脱硝可能かどうか確認するため、空塔速度（排気ガス流量 (m^3/h) を触媒の外形体積 (m^3) で除したもの、以下 SV 値）が陸用に比して高い 25000h^{-1} となる条件で実験を行った。

3. 1 マイクロリアクタ実験概要

マイクロリアクタの実験系統図を図-1 に示す。船用機関の排気ガスのガス成分を模擬した、窒素をベースガスとして NO が 1500ppm、 O_2 が 13%、 CO_2 が 10%、 CO が 400ppm、 H_2O 10% の濃度となる模擬排気ガスが、 H_2O 成分を除きガスボンベおよび圧縮空気からのガス流量を調整することにより生成される。その模擬排気ガスは蒸発器において尿素水と混合されるとともに、尿素水が蒸発し尿素が加水分解され、 NH_3 が発生する ($2(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2$)。尿素の量は、尿素水が加水分解により NH_3 に変化した際、模擬排気ガス中の NO と過不足なく反応する量（当量比 = 1）を供給した。尿素水の濃度は、尿素の当量比が 1 を保ちつつ、尿素水が蒸発し模擬排気ガスと混合された際に、模擬排気ガス中の H_2O 濃度が 10% となるように設定した。その後、指定した温度に保たれた触媒が設置された電気炉（触媒反応炉）に導かれ、触媒を通過し、このときに触媒表面上でおもに以下の反応により脱硝が行われる。



そして、触媒通過直前、及び、直後の模擬排気ガスの NO 濃度をそれぞれ計測することで、脱硝率 η を

$$\eta = (1 - (\text{触媒通過直後の NO 濃度} / \text{触媒通過直前の NO 濃度})) \times 100 \quad (\%) \quad \cdots (3)$$

と求めた。

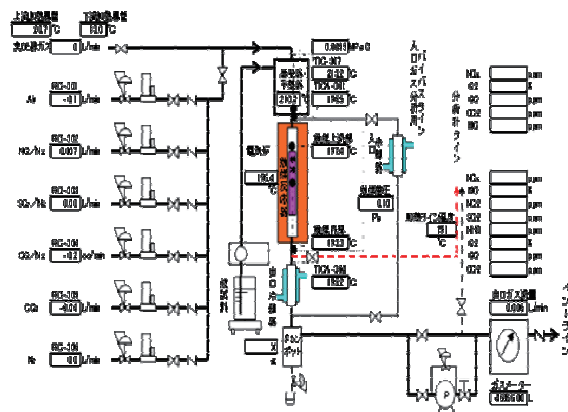


図-1 マイクロリアクタ系統図

模擬排気ガスの NO 濃度は、排気ガス分析計により測定し、脱硝率を調べた。触媒通過前は 5 成分計 (HORIBA MEXA-1600DEGR) を用い、通過後は FTIR 分析計 (HORIBA MEXA-6000FT) を用いて計測した。

3.2 実験結果

図-2 に A 社製造の脱硝触媒の脱硝性能実験の結果を示す。また、図-3 に B 社製造の脱硝触媒の脱硝性能実験の結果を示す。どちらの会社のもも、200℃あたりでは、低温用の脱硝触媒の脱硝性能がよいことがわかる。一方、400℃あたりを超えた高温側では、どちらの会社のもも低温用脱硝触媒の脱硝性能が下がっているのがわかる。

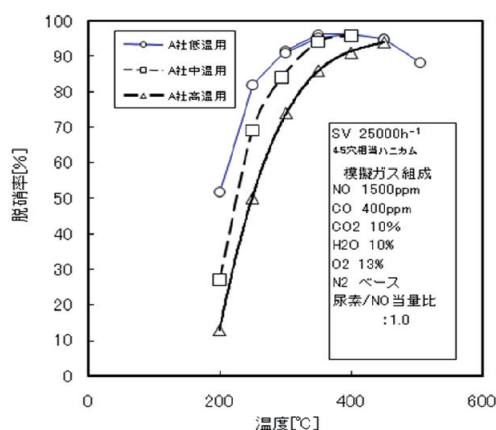


図-2 A 社脱硝触媒の脱硝性能実験の結果

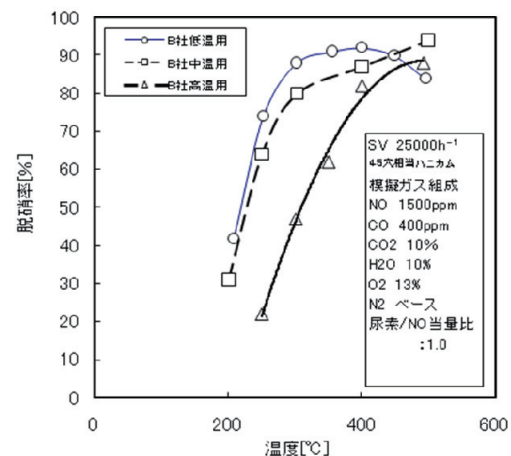


図-3 B 社脱硝触媒の脱硝性能実験の結果

3.3 実機設置に向けての脱硝性能に関するデータ整理

マイクロリアクタによって得られた脱硝性能のデータを、実機用脱硝装置の設計のために有効に利用可能とするため、A,B 両社の触媒について、排気ガス流量および排気ガス温度をパラメータとしてデータ整理を行った。

温度が一定である場合、脱硝率は、触媒の体積と、通過する排気ガス流量とにより変化する。SV 値を変化させると、同じ温度状態でも脱硝率が変化する。例として図-4 に A 社低温用触媒でのその様子を示す。

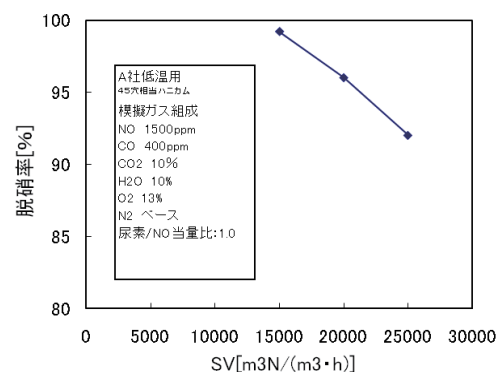


図-4 SV 値と脱硝率との関係 (A 社低温用触媒)

ここで、触媒化学で一般的に用いられている、一次反応速度式の考え方をを用いると、次式に表されるように、温度が一定の条件下で SV 値と脱硝率とを関係づける値、反応速度定数 (Ka 値) が存在する。

$$Ka = - \frac{SV}{Ap} \times \ln\left(1 - \frac{\eta}{100}\right) \quad \dots (4)$$

SV:SV 値

A_p :比表面積比（触媒の格子総壁面積を、触媒の外形体積で除したもの）
 η :脱硝率(%)

さらに、図-2、図-3のように脱硝率は排気ガス流量だけでなく温度にも影響を受ける。そこで、化学反応において反応に対する温度の関係を示す一般的な式である、アレニウス式を用いて上述の K_a 値を整理する。この場合のアレニウス式は、次式で表される。

$$K_a = A \times \exp(-B/T) \quad \text{ただし、} A, B \text{ は定数} \quad \dots (5)$$

変形すれば、次式となる。

$$\ln(K_a) = \ln(A) - B/T \quad \dots (6)$$

これらの考え方に基づいて求められた、 A, B 両社の各触媒の K_a 値を表-1に示す。

表-1 各触媒の K_a 値の表現式

		K_a 値 (T は絶対温度 K)
A 社	低温用	$K_a = 9180 \times \exp(-2893.7/T)$
	中温用	$K_a = 68734 \times \exp(-4213.6/T)$
	高温用	$K_a = 247706 \times \exp(-5180.7/T)$
B 社	低温用	$K_a = 13212 \times \exp(-3291.9/T)$
	中温用	$K_a = 2994 \times \exp(-2650.8/T)$
	高温用	$K_a = 5719 \times \exp(-3500.0/T)$

以上から、用いる触媒を決め、触媒の格子の細かさ、排気ガス流量、触媒外形体積がわかれば、 A_p 値（＝幾何学上の格子総壁面積／触媒外形体積）、 SV 値（＝排気ガス流量／触媒外形体積）、が決まり、そして K_a 値と排気ガス温度から上記（4）式の逆算式

$$\eta = 100 \times (1 - \exp(-\frac{K_a}{SV/A_p})) \quad \dots (7)$$

により、脱硝率 η (%)が推算できることになる。

4. 船用ディーゼル機関による実機脱硝性能試験

上記マイクロリアクタ試験で、特に低温側で良い脱硝性能を示した A 社低温用触媒について、船用ディーゼル機関を実際に運転し、排出される排気ガスに対して脱硝を試みた。

用いた船用ディーゼル機関は松井製作所製 MU323DGSC（3気筒、定格出力 257kW、定格回転数 420rpm）で、定格出力の 25%、50%、75%、100%負荷状態において脱硝実験を行った。燃料は A 重油を用い、排気脱硝前の NO_x 濃度はおよそ 2000ppm 前後である。

触媒は、断面 15cm 角でセル数（格子の細かさ）

が 1 辺 15cm あたり 45 セルのものを、3×3 で配置し断面 45cm×45cm とまとめたものを、長さ 44.3cm（上流側）及び 33.6cm（下流側）の 2 段構成で排気ガスダクト内に配置した。

触媒を通過する排気ガスの温度及び SV 値を表-2に示す。

表-2 負荷状態と排気ガス温度及び SV 値

負荷状態	排気ガス温度	SV 値 (h^{-1})	
		上流側のみ	上流側＋下流側
25%	約 210℃	約 5000	約 3000
50%	約 290℃	約 7000	約 4000
75%	約 340℃	約 10000	約 6000
100%	約 370℃	約 13000	約 7000

また、表-1の K_a 値算出式と、表-2のデータから、尿素量の当量比が 1 である場合に推算される脱硝率を計算すると、上流側のみの触媒でも、上流側＋下流側の触媒でもほぼ 100%となる。なお、用いた A 社低温用触媒の A_p 値は 1012 である。

実験結果の一例を図-5に示す。いずれの負荷状態においても脱硝率は、上流側のみ、及び上流側＋下流側の触媒においてもほぼ 100%と前述の推算値通りとなっている。

ここで、規制により必要とされる脱硝率が 100%ではなく、仮に 80%である場合、船舶に搭載する尿素水タンク内容量を必要最小限にとどめるために、尿素水の当量比を 0.8 にすることが考えられる。当量比を 0.8 にして行った実験結果を図-6に示す。脱硝率はおよそ 80%であるが、負荷状態によりばらつきがみられる。原因としては様々なことが考えられるが、その究明は今後の研究課題であり、さらなる実験等調査が必要である。

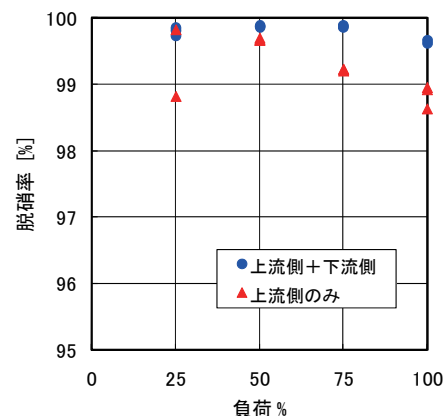


図-5 脱硝率（当量比＝1）

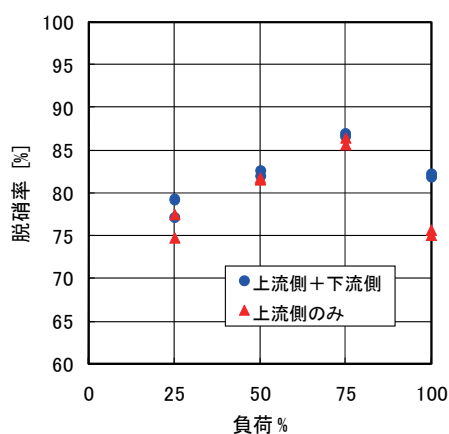


図-6 脱硝率 (当量比 = 0.8)

4. まとめ

陸用で用いられているSCR 脱硝触媒の舶用化について、脱硝触媒の基礎データを収集し、さらに、実機の舶用ディーゼル機関の排気ガスの脱硝実験も行い、脱硝特性を把握した。

しかしながら、実際に舶用機関に適用するためには、脱硝率以外にも、未反応のアンモニアの排出の抑制等、様々な課題がある。今後は、さらなるデータ収集とC重油等の低質油への対応を進めてゆく予定である。

謝辞

本研究発表にあたっては、新潟原動機(株)、三井造船(株)、ダイハツディーゼル(株)にご支援いただいた。ここに謝意を表します。

