一次元シミュレーションを用いた船用SCR装置の脱硝性能評価*

仁 木 洋 一** 平 田 宏 一** 岸 武 行**
塚 本 達 郎*** 市 川 泰 久** 新 田 好 古**
柳 東 勲**

Evaluation of NO_x Reduction Performance and Slipped NH₃ of SCR System with One-dimensional SCR Simulation

By Yoichi NIKI, Koichi HIRATA, Takeyuki KISHI, Tatsuro TSUKAMOTO, Yasuhisa ICHIKAWA, Yoshifuru NITTA
and Dong-Hoon YOO

A marine SCR (Selective Catalytic Reduction) system will be needed as an exhaust gas aftertreatment to reduce NO_x emissions from a marine Diesel engine. The SCR system is used in a transient engine load condition which has changing concentrations of NO_x and exhaust gas quantities. In transient conditions, the amount of injected reducing agent should be controlled to prevent unreacted-NH₃, which is called slipped NH₃. However, it is difficult to estimate slipped NH₃ using the first-order reaction rate constant of NO_x reduction. To estimate slipped NH₃ in detail, adsorption-desorption of NH₃ to a catalyst and SCR reaction rate should be considered.

In this paper, NO_x reduction performance and slipped NH₃ are evaluated with one-dimensional SCR simulation using the kinetic parameters of catalytic reaction. As a result, it is confirmed that one-dimensional SCR simulation can effectively simulate the actual SCR system, and thus it can evaluate NO_x reduction performance and slipped NH₃ by considering the amount of reducing agent.

1. まえがき

船用ディーゼル機関の長所の一つは、重質油を50%程度の高い熱効率で使用できることである。しかしながら、自動車や発電プラントなどの陸上で用いられる他の内燃機関よりNO_xの排出量が多いことが短所として上げられる。NO_xは、酸性雨・光化学スモッグを引き起こし、さらに呼吸器疾患など人体へ直接影響を与える。多数の船舶が出入りする港湾内の環境保全のためにも、NO_x排出量の削減が必要である。また、IMOによるNO_x排出量規制は、2005年に発効した一次規制から段階的に強化され、2016年には一次規制値から約80%削減の三次規制が発効される予定である。NO_xの排出量の削減方法としては、EGRや燃料噴射タイミング・バルブタイミングの変更などの機関単体で行うものがある。しかし、三次規制の排出規制への対応には、後処理装置であるSCR(Selective Catalytic Reduction)装置⁽¹⁾が必要であると考えられる。著者らは、船用ディーゼル機関を対象にSCR装置によるNO_x排出量の削減技術の研究を行っている⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。

SCR装置使用時の問題点の一つとして、未反応の

NH₃が触媒の後流へ流出し、低温部での排気管腐食や有毒なNH₃が大気に排出されることが上げられる。この触媒後流へ流出するNH₃はアンモニアスリップ(スリップNH₃)と呼ばれる。

一方、脱硝触媒はNH₃を吸着するため、従来から用いられている定常状態だけを考慮した脱硝性能の予測方法では、過渡的な状態のスリップNH₃の排出特性を適切に評価することは難しい。著者らは、船用中速ディーゼル機関に設置されたSCR装置を用いた実験で、定常的な触媒の反応速度定数を用いた脱硝性能予測方法では、過渡的な状態のスリップNH₃を予測することが難しいことを示した⁽⁶⁾。過渡的な状態のスリップNH₃を予測するためには、触媒へのNH₃吸着現象を考慮することが必要である。触媒へのNH₃吸着は、NH₃の触媒への吸着・脱離速度及び脱硝反応速度を考慮しなければ予測することはできない。

本報では、NH₃の吸着・脱離速度、NOの反応速度を考慮したSCRシミュレーションを作成し、作成したシミュレーションを用いて、SCR装置の脱硝性能評価を行う。また、低温時に触媒上へのNH₃の吸着量が増加することに着目し、SCR装置の暖機中において、スリップNH₃を抑制しながら脱硝反応を行うことを検討する。

2. 実験用SCR装置

本研究で使用した4ストロークディーゼル機関とSCR装置を図1に示す。本装置は、エンジン回転数や

*原稿受付 平成24年5月17日。

**正会員 (独)海上技術安全研究所(三鷹市新川6-38-1)。

***正会員 東京海洋大学(東京都江東区越中島2-1-6)。

出力、排ガス温度などの基本データ、還元剤流量や触媒での圧力損失、触媒前後のNO_x濃度、さらに触媒後流に流出した未反応NH₃であるスリップNH₃などを測定することが可能である。還元剤には尿素水またはNH₃ガスが使用可能で排ガス管への注入量を調整できる。以下の実験においては還元剤としてNH₃ガスを用いる。

図1 SCR実験装置

3. SCR シミュレーション

3.1 SCR装置のモデル化 シミュレーションは、触媒内における脱硝反応及び触媒へのNH₃の吸着を考慮する。本シミュレーションで想定する触媒は、実験に使用した触媒と等しい体積を持ち、温度が一樣なものとする。図2に計算モデルの概要を示す。想定した触媒を流れ方向に分割し計算セルとしている。計算セル内では、ガス濃度は一樣と仮定する。各計算セルの滞留時間は排ガス流量、触媒体積及び計算セル分割数により定められる。計算セルへ流入したガスは滞留時間中に反応し、その後、次の計算セルにおける流入成分となる。

図2 計算モデル概要

3.2 反応式 SCR装置による脱硝反応は、一般に以下に示す3つの化学反応式で説明される。

式(1)はNOとNH₃の反応でNOとNH₃が等モルで反応する。式(2)はNO₂とNH₃の反応である。式(3)はNOとNO₂が同時にNH₃と反応する化学反応式である。式(3)の反応は他の脱硝反応より反応速度が速いことが知られている⁽⁷⁾。中速船用ディーゼル機関の排ガス中

のNO_xは9割以上がNOである。よって、本研究では式(1)の化学反応式のみを考慮する。また、脱硝反応に使用されるNH₃は触媒に吸着したNH₃であり、NH₃は触媒上のブレンステッド酸点と呼ばれる電子受容性の活性点に吸着することが知られている⁽¹⁾。脱硝反応は以下の順序で進行すると仮定する。

①触媒へのNH₃の吸着・脱離

②吸着したNH₃による脱硝反応

ここで、 s は活性点、 $\text{NH}_3(s)$ は触媒上に吸着したNH₃である。

3.3 反応モデル シミュレーションでは、吸着・脱離・脱硝の各反応速度を求める必要がある。各反応速度の算出には、Liettiらが提案したモデル⁽⁸⁾を使用する。Liettiらのモデルとは使用している触媒の種類が異なるため、反応速度を求める際に用いる定数は、触媒単体での性能試験の結果に基づき推定する。

触媒へのNH₃吸着速度は温度に依存せずNH₃濃度・NH₃が未吸着の活性点 s の割合に比例すると仮定する。

$$r_a = k_a C_{\text{NH}_3} (1 - \theta_{\text{NH}_3}) \quad (6)$$

ここで、 r_a は吸着速度[1/s]、 k_a は吸着に関する定数[m³/mol s]、 θ_{NH_3} はNH₃の最大吸着量に対する吸着量の比を表す吸着率[-]、 C はモル濃度[mol/m³]、 C の下付き添字はガス成分である。

触媒からのNH₃脱離速度は脱離の活性化エネルギーが吸着率に依存するTemkin-type⁽⁸⁾と呼ばれる評価方法を用いている。

$$r_d = k_d \exp(-E_d / RT) \theta_{\text{NH}_3} \quad (7)$$

$$E_d = E_{d_0} (1 - \alpha \theta_{\text{NH}_3}) \quad (8)$$

ここで、 r_d は脱離速度[1/s]、 k_d はNH₃脱離に関する定数[1/s]、 E_d は脱離の活性化エネルギー[J/mol]、 R は気体定数8.314[J/mol K]、 T は触媒温度[K]、 E_{d_0} は脱離の活性化エネルギーに関する定数、 α は脱離における吸着の度合いを表す定数[-]である。

Liettiらの脱硝速度のモデルでは、脱硝速度はNH₃の吸着率が高い場合、吸着率の影響が少なくなる。

$$r_{\text{NO}} = k_{\text{NO}} C_{\text{NO}} \theta_{\text{CNH}_3} [1 - \exp(-\theta_{\text{NH}_3} / \theta_{\text{CNH}_3})] \quad (9)$$

$$k_{\text{NO}} = k_{\text{NO}_0} \exp(-E_{\text{NO}} / RT) \quad (10)$$

ここで、 r_{NO} は脱硝速度[1/s]、 k_{NO} は脱硝の反応速度定数[m³/mol s]、 k_{NO_0} は脱硝の反応速度に関する定数[m³/mol s]、 E_{NO} は脱硝の活性化エネルギー[J/mol]、 θ_{CNH_3} は臨界吸着率[-]である。

以上の反応速度式より、NH₃濃度、NO濃度、吸着率の変化はそれぞれ以下の式で表される。

$$\frac{dC_{NH_3}}{dt} = \Omega(r_d - r_a) \quad (11)$$

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = -\Omega r_{NO} \quad (12)$$

$$\frac{d\theta_{NH_3}}{dt} = r_a - r_d - r_{NO} \quad (13)$$

ここで、 Ω は NH_3 吸着許容量[mol/m³]である。実際の船舶に用いられる触媒はセル数等の形状が異なるので、触媒性能を一般化するためには、吸着許容量を触媒の表面積や質量を用いて整理するのが適当である。本研究では、使用している触媒は同一種類であることを考慮し、単位体積あたりの吸着許容量として整理した。

これらの連立微分方程式を Runge-Kutta 法により解くことで各計算セルでの濃度の時間変化を計算する。

なお、本シミュレーションでは還元剤として排気ガスに均一に混合した NH_3 ガスを用いるものと仮定している。しかし、船舶に搭載される SCR 装置には、還元剤として、アンモニア水または尿素水が用いられると考えられる。そのため、本シミュレーションを実際の船用 SCR 装置に適用するためにはアンモニア水及び尿素水の蒸発過程や尿素水の NH_3 への分解過程を別途考慮する必要があると考えられる。

3.4 NH_3 の吸着脱離速度に関する定数の推定 シミュレーションで使用した NH_3 吸着許容量 Ω を除く定数は、触媒の NH_3 吸着脱離特性及び脱硝性能の試験結果に基づき、以下の手順によって推定した。なお、 NH_3 吸着許容量 Ω は触媒の比表面積の値及び文献値⁽⁸⁾を参考に 340[mol/m³]と設定している。

吸着に関する定数 k_a 、 NH_3 脱離に関する定数 k_d 、脱離の活性化エネルギーに関する定数 E_{d_0} 、脱離における吸着の度合いを表す定数 α は、図3に示される NH_3 吸着脱離特性の実験結果を元に、(6)、(7)、(8)式を用いて、最小二乗法により推定した。推定では、触媒中の吸着率 θ_{NH_3} は一定であること及び触媒中の NH_3 濃度は入口濃度と出口濃度の平均であることを仮定している。実験にはマイクロリアクタを使用しており⁽²⁾⁽⁴⁾、触媒は上述の SCR 実験装置に使用した触媒を幅 20×高さ 20×長さ 180mm に切り出して使用している。 NH_3 濃度 880ppm の窒素バランスのガスを 20[NL/min]で供給し触媒後流での NH_3 濃度を LGA-4100（日本サーモ）によって計測している。 NH_3 ガスは 1200 秒間供給し、2000 秒後より供給ガス温度を上昇させ NH_3 を触媒から脱離させている。なお、図4に触媒を挿入していない状態での NH_3 計測結果を示す。 NH_3 計測値は NH_3

図3 使用触媒の NH_3 吸着脱離特性

図4 NH_3 計測結果（触媒なし）

図5 脱硝性能

表1 各定数の設定値

Parameter	Unit	Value
Ω	mol/m ³	340
k_a	m ³ /mol s	0.14
k_d	1/s	3650000
E_{d_0}	J/mol	111000
α	-	0.57
θ_{CNH_3}	-	0.5
k_{NO_0}	m ³ /mol s	1400000
E_{NO}	J/mol	67000

の配管への吸着や測定器の応答の遅れのため供給濃度の90%の応答に20秒程度要することを確認している。

3.5 脱硝速度に関する定数の推定 脱硝の反応速度に関する定数 k_{NO_0} 、脱硝の活性化エネルギー E_{NO} 、臨界吸着率 θ_{CNH_3} は、図5に示される脱硝性能の試験結果を元に推定した。脱硝性能はマイクロリアクタを使用し計測され、触媒にはNO濃度1500ppmの窒素バランスのガスを20[NL/min]で供給し触媒前後のNO濃度から脱硝率を以下の式から算出した。

$$\text{脱硝率} = \left(1 - \frac{\text{触媒流出 NO 濃度}}{\text{触媒流入 NO 濃度}}\right) \times 100 \quad (14)$$

脱硝性能は吸着に関する定数 k_a に大きく影響されるため、脱離の活性化エネルギーに関する定数 E_{d0} 、脱離における吸着の度合いを表す定数 α を適宜調整し、脱硝反応に関する定数を合わせ込んだ。3.4節及び3.5節の手順を数回繰り返して各定数を決定した。各定数の設定値を表1に示す。

4. シミュレーションを用いた脱硝性能予測

4.1 非定常時の脱硝反応 図6に実機を用いたSCR実験装置による実験結果とシミュレーションによる計算結果を示す。図6は当量比を5分毎に増加させ、触媒後流でのスリップNH₃を計測した結果である。当量比とは排ガス中のNO_x全量と反応するNH₃量を1とした排ガス中のNO_xとNH₃量の比である。機関は船用負荷特性の75%で運転され、排ガス量は約3100[Nm³/h]、NO_x濃度は880ppm、排ガス温度は330[degC]、SV値は約20000[1/h]である。ここでSV値(Space Velocity)とは、定格運転条件における機関の排ガス流量[Nm³/h]を触媒体積[m³]で除した値である。なお、NO_xはその9割以上がNOでありNO以外のNO_xが脱硝反応に及ぼす影響は僅かである。そのため、シミュレーションでは、NO_xは全てNOであると仮定して計算を行っている。

スリップNH₃は当量比0.6から数ppm計測され当量比が1.0より大きくなると急激に増加している。スリップNH₃は、NO_xと未反応のNH₃であるので供給量と反応NO_xとの差分まで増加すると考えられる。しかし、触媒へのNH₃の吸着により過渡的な状態が長く、図6の結果では定常状態には至っていないため、スリップNH₃は増加し続けている。図6中の実線は実機と同条件でのシミュレーションによるスリップNH₃の計算結果である。計算結果は概ね実験結果と一致していることが分かる。脱硝反応は、触媒に吸着したNH₃で行われるため、過渡的な状態ではスリップNH₃量は供給量と反応NO_xとの差分とはならない。

図6 当量比とスリップNH₃

図7 スリップNH₃と脱硝反応

当量比1.4のNH₃ガスをステップ上に供給した場合の、NO_x、NH₃の変化を図7に示す。図7は、NH₃ガス停止後(240秒経過後)も触媒に吸着したNH₃により脱硝反応が続くことを示している。NH₃ガス停止後まで触媒後流でのスリップNH₃は増加するが最大で約50ppmである。実線及び破線にてシミュレーションによる計算結果を図7に示している。脱硝反応・スリップNH₃ともに概ね実験結果と一致していることが分かる。

本シミュレーションが、マイクロリアクタを用いた触媒の単体試験の結果から、上述の方法で反応速度を求める際に用いる定数を推定することで、実機に設置したSCR実験装置の脱硝反応及びスリップNH₃特性を、概ね模擬できることが確認できた。本シミュレーションを用いることにより、過渡的な状態における触媒の脱硝性能評価が可能であると考えられる。

4.2 シミュレーションによる脱硝性能評価 本節ではシミュレーションを用いて、本研究で用いたSCR実験装置を対象にSV値、スリップNH₃、当量比を変更した場合の脱硝性能の検討を行う。なお、計算条件として、排ガス温度は380℃、触媒入口NO_x濃度

は 1000ppm としており、試験用 SCR 実験装置に使用されている機関の負荷率 100%時の特性を参考にしていく。

図8に各当量比でのSV値と脱硝性能の関係を示す。脱硝率は、各当量比で当量比と同じ程度の値であることが望ましい。同図に示されるように、各当量比においてSV値が大きくなると脱硝率が低下している。当量比1では、SV値を6300[1/h]にすることで、脱硝率が98.9%となり当量比と同じ程度の値となる。一方、当量比0.2では、SV値を20000[1/h]にすることで、脱硝率が19.6%となり当量比と同じ程度の値になっている。当量比が1に近づくほど、当量比と同じ程度の値の脱硝率を得るために、SV値を小さくしなければならない、すなわち、より多くの触媒が必要なことが分かる。

図9に三種類のSV値での当量比とスリップNH₃の関係を示す。どのSV値においても当量比の減少と共にスリップNH₃も減少している。スリップNH₃の抑制には、触媒体積の増加もしくは当量比の減少が有効であることが分かる。このように、当量比が異なる場合、脱硝性能・スリップNH₃の排出特性も異なる。

一方、容易に入手可能な触媒の性能は、当量比が1の場合の脱硝性能である。SCR装置の性能検討において、当量比が1以外での脱硝性能を予測するために、簡便な方法として、当量比が1での試験により得られた脱硝率を定数倍（例えば当量比0.8ならば0.8倍）して性能を予測することが考えられる。しかし、上述のように当量比が異なる場合、脱硝性能・スリップNH₃の排出特性も異なる。このため、当量比を1として行った触媒の単体試験結果から、当量比が1以外の場合の脱硝性能を予測すると、脱硝性能を過小に評価してしまう可能性がある。本シミュレーションのような反応速度を考慮した脱硝性能予測方法を用いることで、当量比を1として行った触媒の単体試験結果を用いて当量比が脱硝性能に及ぼす影響の高精度な予測が可能であると考えられる。

4.3 低温時の脱硝運転検討 SCR装置の脱硝性能は、排ガス温度に大きく影響を受け、機関始動直後等の排ガス温度が低い場合、脱硝性能が低下しスリップNH₃が発生する恐れがある。また、NH₃の触媒への吸着があるため、定常状態の性能からでは、スリップNH₃の発生時期や暖機運転中の排出量を、正確に予測できない。機関始動直後などSCR装置は低温になっている間においても、脱硝を行うことができれば、より環境負荷を低減することができる。そこで、排ガス温度及び触媒へのNH₃吸着量の時間変化を考慮できる本シミュレーションを用いて、低温時の脱硝運転の可能性に

図8 SV値と脱硝率の関係

図9 各当量比とスリップNH₃の関係

図10 触媒出入口の排気温度

について検討する。

図10にSCR評価試験装置でのSCR反応器の出入口での排ガス温度及び出入口の温度差を示す。同図は、機関の始動後から1時間のデータである。また、始動後、負荷率を25%から75%へ上げている。SCR反応器の温度は、300°C程度に上がるまで1時間程度を要する。また、同図に示されるようにSCR反応器及び触媒の熱容量により出入口では温度差がある。本シミュレーションでは、同図に示される排ガス出口温度履歴をSCR反応器温度と仮定して、SCR反応器温度が上がるまで

の1時間の間の脱硝性能を、触媒容積を変更して計算し、低温時の脱硝反応及びスリップNH₃について考察する。触媒容積を変更した計算では、SCR反応器の温度は、図10に示される排ガス温度差が触媒容積に比例すると仮定して推算した。

図11及び図12に低温時のSCR脱硝性能の計算結果を示す。SCR評価試験装置の機関負荷率75%を参考にNO濃度は880ppmとし、NH₃ガスは当量比0.8として供給している。図11に示されるように、SCR反応器温度の上昇に伴い、出口NO濃度が減少していることが分かる。また、図12に示されるようにスリップNH₃は、直ちに排出されるのではなく、触媒上へNH₃が吸着されるため排出までに時間遅れがある。SV値を小さくしていくにつれて、スリップNH₃の量は少なくなり、スリップNH₃はSV値が13000[1/h]の場合20ppm未満、SV値が10000[1/h]の場合2ppm未満である。

上述のように低温時においても、触媒にNH₃が吸着されるためスリップNH₃の発生には時間遅れがある。この時間遅れ中にSCR反応器温度が上昇し脱硝性能が上れば、吸着したNH₃を脱硝により消費することで、スリップNH₃を防止することが可能である。触媒へのNH₃吸着を考慮した還元剤噴射量の制御を行うことで、低温時からスリップNH₃を抑制しながら脱硝を行うことが可能であると考えられる。

5. まとめ

本報では、NH₃の吸着脱離の速度、NOの反応速度を考慮した一次元シミュレーションを構築し触媒性能の評価を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 反応速度を求める際に用いる定数を触媒の単体試験結果から推定することで、一次元シミュレーションによりSCR装置の脱硝性能を概ね再現できることが分かった。
- (2) 当量比が1に近づくほど、当量比と同程度の値の脱硝率を得るためには、より多くの触媒が必要であることが分かった。また、本シミュレーションによって、当量比が脱硝性能に及ぼす影響を評価できることが分かった。
- (3) 触媒体積が十分に大きい場合、当量比を上げてもスリップNH₃は発生しにくい、触媒体積が十分に大きくない場合、当量比が高い部分でスリップNH₃の増加が顕著になることが分かった。
- (4) SCR装置の暖機中に、触媒へのNH₃の吸着を利用することで、スリップNH₃を抑制しながら低温時から脱硝が行える可能性を示した。

これらの結果より定常的な状態に至るまでのスリップNH₃の予測には、反応速度を考慮したシミュレーション

図11 低温時の触媒出口NO濃度計算結果

図12 低温時のスリップNH₃濃度計算結果

ョンが有効であることが分かった。

また、当量比が1に近づく、スリップNH₃の増加が顕著となるため、SCR装置の設置時には使用する当量比に応じて脱硝性能・スリップNH₃排出特性が変わることを考慮し触媒体積を検討しなければならないことが示唆された。

本研究は、(社)日本船用工業会が日本財団の助成を受けて実施した「スーパークリーンマリンディーゼルの研究開発」で整備した試験装置を利用して行われた。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 岩本ほか, 環境触媒ハンドブック(2001), エヌ・ディー・エス.
- 2) 岸他6名, 海技研報告 8-2, (2008), 65-69.
- 3) K. Hirata, et al, ISME(2009), 184.
- 4) T. Kishi, et al, ISME(2009), 177.
- 5) Y. Niki, et al, CIMAC(2010), 228.
- 6) Y. Niki, et al, ISME(2011), 158.
- 7) M. Koebel, et al, Ind. Eng. Chem. Res. 40, (2001), 52-59.
- 8) L. Lietti, et al, AIChE J., Vol.43, No.10, (1997), 2559-2570.
- 9) M. Kleemann, et al, Ind. Eng. Chem. Res., 39, (2000), 4120-4126.