液体炭化水素を還元剤として用いた 船用脱硝プラントの研究*

徳 永 佳 郎** 清 瀧 元

Development of DeNO_x System for Marine Diesel Engine by SCR with Liquid Hydrocarbon

By Yoshiro Tokunaga and Gen Kiyotaki

The exhaust gas of marine diesel engine contains a lot of NO_x, SO_x and PM, that is, it contributes to global warming and air pollution, and the IMO has regulated the NO_x emissions for the vessels built after January 1st, 2000.

KHI has the experience of research about DeNO_x methods, for example, timing retard, EGR, fuel-water emulsion, natural gas and methanol ignited with pilot fuel oil, and SCR with NH₃ or HC.

This paper introduces the test results of DeNO_x system for marine diesel engine by SCR with liquid hydrocarbon extracted from marine diesel oil, which has the advantage in cost, treatment and supply compared with troublesome NH₃ system.

1. まえがき

船用ディーゼル機関の排ガス中には、有害物質である窒素酸化物(NO_x)、硫黄酸化物(SO_x)、煤塵(PM)等が大量に含まれている。これらは地球温暖化や大気汚染の原因となることから、国際海事機関(IMO)による船舶からの排気ガス規制が実施されようとしており、機関製造メーカーとしては早急に取り組まなければならない問題である。

この問題に対し当社ではこれまでに、タイミングリタードや排気再循環(EGR)等のエンジン内部での改善技術、メタノールや天然ガスあるいは水エマルジョン燃料などの燃料に関する技術^{1, 2)}、及び触媒を用いた後処理技術^{3, 4)}などの研究開発を一貫して行ってきた。

これらの中で後処理技術として、陸上用ディーゼル機関の脱硝装置としてアンモニアを還元剤とする方法が一般的に用いられているが、これを船用ディーゼル機関に適用するには、搭載スペースや還元剤の取扱いの点で問題となる。

そこで当社ではアンモニアに代えて、炭化水素を還元剤とする方法について、様々な形で検討を重ねてきた^{5, 6, 7)}。図1に炭化水素系還元剤による脱硝の概念図を示す。しかしこれまでは、還元剤として気体炭化水素(プロピレン)を用いてきたため、ランニングコストが大きく、実用化は難しい状況であった。

そこで本報では、還元剤として液体炭化水素、すなわちアンモニアに比べ取り扱いや価格、供給の面で有利な燃料油から取り出した炭化水素を用いる脱硝試験装置を開発し、その脱硝特性について調べた結果について報告する。

*原稿受付 平成14年2月21日

**正 会 員 川崎重工株式会社(明石市川崎町1-1)

図1 炭化水素系還元剤による脱硝の概念

2. 液体炭化水素の性状

2.1 各種燃料油及び抽出油の炭素数分布

燃料油から液体炭化水素を取り出すにあたり、実際に船用燃料油として使用されている軽油、A重油、C重油からいくつかをサンプリングし、それらの炭素数分布を調べた。

図2はA重油と軽油の炭素数分布について調べた結果である。A重油の場合は、いずれも炭素数で5から25程度まで分布しており、組成は異なるものの、ほぼ似たような炭素数分布をしていることから、安定して軽質分を採取することができる。

これに対し、C重油の分析結果を図3に示すが、C重油の場合はブレンドの方法により炭素数分布が大きく異なり、比較的炭素数の小さいものが多く含まれるものもあれば少ないものも

図2 各種A重油の炭素数分布

図3 各種C重油の炭素数分布

あることから、常に安定して軽質分を採取することは困難と考えられる。

そこで、ここでは比較的安定した炭素数分布を有するA重油を対象に、これから軽質油を抽出することにした。

図4は抽出温度を変更した時の軽質油と灯油の炭素数分布である。図より、A重油からの10%或いは20%留出油は、灯油の炭素数分布と組成は異なるものの、灯油に多く含まれる10から16あたりの炭素数を含んでいることがわかる。

2.2 液体還元剤による簡易脱硝試験

次に、このA重油から抽出した油及び灯油を還元剤として、エンジン排ガスを模擬したガスによる簡易脱硝試験を行った。

図5に試験装置の系統図を示す。図6は試験結果であるが、灯油を使用した場合と10%留出油はほぼ同じ傾向を示すことから、以下の実験では、液体還元剤としてA重油10%留出油の代わりに灯油を使用することにした。

図5 簡易脱硝試験装置系統図

図6 留出油による簡易脱硝試験結果

図4 A重油から分離した留出油と灯油の炭素数分布

また本試験結果によると、触媒温度250℃付近で脱硝性能は最大となり、240℃以下では急激に低下しており、250℃以上でも緩やかに低下する傾向を示している。これは、本脱硝触媒中においてNO_x還元反応とHC酸化反応の二つの反応が同時に生じるが、低温側ではHC酸化反応の低下により煤（炭素分）が発生し、この煤によって触媒が被覆されるため、急激な脱硝性能の低下を招いたと考えられる。一方、高温側ではNO_x還元反応に必要なHCが酸化により消費されるため、反応に寄与するHCが減少し、徐々に脱硝性能が低下したと考えられる。

3. 脱硝試験装置

脱硝試験装置は図7に示すように、反応器、試験機関、還元剤供給システム、排ガス温度コントロールシステム、排ガス中間冷却器等から構成されている。表1に反応器の仕様を、表2にこれに装填した触媒の仕様を示す。反応器には触媒1層当たり18個のハニカムを装填した。

試験機関はR1V25/25S型単筒4サイクルディーゼル機関であり、主要諸元を表3に示す。

図7 脱硝特性評価試験装置系統図

表1 反応器の仕様

排ガス量	Max500Nm ³ /h
排ガス温度	Max500°C
排ガス圧力	Max0.2MPa
触媒層設置数量	2箇所
空間速度	触媒1層時 10000h ⁻¹
	触媒2層時 5000h ⁻¹

表2 触媒の仕様

触媒種類	白金—ゼオライト
触媒形状	ハニカム
セル数	100cell/inch
外径寸法	断面 100mm × 100mm [□]
	長さ 200mm

表3 試験機関主要諸元

機関形式	R1V25/25S型ディーゼル機関
サイクル	4
シリンダ数	1
シリンダ径	250mm
ストローク	250mm
出力	220ps/1000rpm
過給方式	別置電動ブロウ
制動方式	渦電流式電気動力計
燃料	A重油(S分:0.74wt%)

還元剤供給システムは、2章で述べた通り燃料油から得られる留出油とほぼ同等の成分からなる灯油を

液体還元剤として用い、この灯油を霧化・加熱するために、2流体ノズルとキャリアガスとしての窒素を加熱するためのヒーターを備えた気化器で構成されている。気化器としては、排ガス本体の熱を利用して加熱する方式として排ガス流路内の第1触媒槽前に設置した第1気化器(内蔵型)、及び外部の熱を利用して加熱する方式として排ガス流路外の第2触媒槽前に設置した第2気化器(据置型)の2タイプを用いた。

排ガス温度コントロールシステムは、冷却方式としてシェルアンドチューブ方式を採用し、排ガス温度冷却に伴って発生する凝縮液をデミスターにより分離した。また、排ガス中間冷却器により触媒槽入口温度を制御した。排ガス濃度計測にはNO_x計、O₂計、THC計を用いた。

4. 試験条件

最初に、触媒を充填した状態で、脱硝試験装置の温度特性や還元剤気化特性など総合調整試験を実施した。特に、第1気化器(内蔵型)を用いて脱硝試験を行った結果、第2気化器(据置型)と同等の液体還元剤気化性能を有することを確認した。そこで、表4に示す試験条件に基づき、脱硝特性評価試験を実施した。なお、表4においてC/N比は以下の式により算出され、排ガス中窒素酸化物の変動量に依存しないように定義された還元剤供給量を表す。

$$C/N比 = \frac{\text{還元剤中の全炭素(C)量}}{\text{排ガス中の全窒素酸化物(NO}_x\text{)量}}$$

表4 試験条件

<還元剤変更試験>

Run No.	触媒層数	触媒槽	空間速度	還元剤				気化器			
				種類	供給量	C/N比	供給方法	種類	ノズル孔数	窒素供給量	触媒層入口温度
1	1層	第2触媒槽	10000h ⁻¹	プロピレン	5~18L/min	1.6~6.0	一括	—	—	—	250℃
2	1層	第2触媒槽	10000h ⁻¹	灯油	10~33ml/min	1.6~4.8	一括	第2気化器	20穴	10L/min	250℃
3	1層	第2触媒槽	10000h ⁻¹	プロピレン	10L/min	3.5	一括	—	—	—	220~280℃
4	1層	第2触媒槽	10000h ⁻¹	灯油	25ml/min	3.5	一括	第2気化器	20穴	10L/min	235~300℃

<脱硝特性評価試験>

Run No.	触媒層数	触媒槽	空間速度	還元剤				気化器			
				種類	供給量	C/N比	供給方法	種類	ノズル孔数	窒素供給量	触媒層入口温度
5	2層	第1触媒槽+第2触媒槽	5000h ⁻¹	灯油	10~33ml/min	1.6~4.8	一括	第2気化器	20穴	10L/min	250℃
6	2層	第1触媒槽+第2触媒槽	5000h ⁻¹	灯油	25ml/min	3.5	一括	第2気化器	20穴	10L/min	235~280℃
7	2層	第1触媒槽+第2触媒槽	5000h ⁻¹	灯油	12.5+12.5ml/min	3.5	分割	第1気化器・第2気化器	20穴	10L/min	240~280℃
8	2層	第1触媒槽+第2触媒槽	5000h ⁻¹	灯油	25+25ml/min	7.0	分割	第1気化器・第2気化器	20穴	10L/min	250~280℃

5. 結果と考察

5.1 還元剤変更試験(触媒1層での試験)

気体炭化水素還元剤として、脱硝性能が最も良いと考えられるプロピレンを用い、液体還元剤(灯油)との比較試験を行った。

5.1.1 C/N比変更試験—Run No.1, No.2 図8は第2気化器を用い、触媒層入口温度を250℃一定とし、プロピレンと灯油供給量を変化させた場合の脱硝率の変化を示す。図より、灯油供給量の増加に伴い脱硝性能は向上し、C/N=4.0(灯油30ml/min)前後で脱硝率は一定となり、還元剤にプロピレンを用いた場合とほぼ同等の性能が得られることがわかった。但し、灯油に比べプロピレンの場合には、C/N比が小さい領域まで脱硝率は低下しない。これは灯油及びプロピレンそのものの化学結合状態に起因しており、プロピレンの方が灯油よりも脱硝反応性が高いためと考えられる。

図8 C/N比変更試験における脱硝率の変化

また図9はこの時のTHC濃度計測結果であるが、図より灯油を用いた場合には、出口温度がプロピレンよりも低い分、脱硝に寄与しなかった灯油は未燃焼のHCとして触媒下流に流出したと考えられる。

5.1.2 触媒槽入口温度変更試験

—Run No.3, No.4 次に第2気化器を用い、C/N=3.5(灯油25ml/min)一定で触媒層入口温度変更試験を行った。

図10に示すように、灯油を還元剤に用いた場合、245~250℃付近で脱硝率は最大となり、それより低い温度では急激な脱硝性能の低下が見られた。また図11に示すように、脱硝性能の低下に伴い出口温度も低下し、HC濃度も激増することがわかった。これは、灯油の場合にはプロピレンよりも高い温度域で最大脱硝性能が得られたが、灯油の方が還元剤反応性が低いため、脱硝反応を生じるにはより高い温度が必要であったためと考えられる。

図9 C/N比変更試験における触媒槽出口温度・THC濃度の変化

図10 温度変更試験における脱硝率の変化

図12 C/N比変更試験における脱硝率の変化

図11 温度変更試験における
触媒槽出口温度・THC濃度の変化 図13 C/N比変更試験における
触媒槽出口温度・THC濃度の変化

5.2 脱硝特性試験(触媒2層での試験)

5.2.1 触媒層数(1, 2層)比較試験

—Run No.2, No.5 第2気化器を用い、

触媒2層の各々の入口温度を250°C一定としてC/N比変更試験を行い、触媒1層の試験結果との比較を行った。

図12に示すように、触媒1層時と同様にC/N=4.0程度で脱硝率は一定となり、第1触媒槽からリークしてきたHCにより第2触媒槽でも脱硝反応が生じたため、全体の脱硝性能は向上した。しかし図13に示すように、リークHC量は少量であるため、第2触媒槽出口温度はあまり上昇せず、十分な脱硝反応が生じているとは言えない。

5.2.2 還元剤供給方法比較試験

—Run No.6～No.8 第1気化器、第2

気化器を用い、灯油25ml/min一括供給(C/N=3.5)、灯油12.5ml/min分割供給(C/N=3.5)、灯油25ml/min分割供給(C/N=7.0)で触媒層入口温度変更試験を行った。

図14に示すように、同じ還元剤供給量である灯油25ml/minを一括供給した場合と、灯油12.5ml/minを分割供給した場合を比較すると、第2触媒での脱硝を効率的に行える分割供給の方が、全体的な脱硝性能が良くなった。さらに灯油25ml/minを分割供給した場合には、250°Cで脱硝率40%になることがわかった。但し、図15に示すように、第1触媒槽からのリークHC量が増大してくる240°C以下の温度域では、一括供給時でも第2触媒槽の脱硝反応が活発となり、温度低下に伴う第1触媒槽の性能低下を補って全体的な脱硝性能を向上させる結果になった。

ここで得られたデータを基にして、実際の船舶搭載用脱硝装置を想定すると、図16に示すように空間速度(SV)2500h⁻¹(本試験では触媒4層相当)に換算して、脱硝率65%以上を達成可能であることがわかった。

図14 還元剤供給方法変更試験における脱硝率の変化

図15 還元剤供給方法変更試験における触媒槽出口温度・THC濃度の変化

5.3 触媒再生試験

ディーゼルエンジン排ガス中には SO_x などの触媒劣化の原因となる被毒成分が相当量混入しているため、長時間の試験では脱硝性能が低下する。

そこで劣化した触媒を再生するため、排ガス流通下で触媒層入口ガス温度を 300°C まで上げ、数

図16 船舶搭載用脱硝装置を想定した場合の脱硝率の変化

図17 再生前後における触媒の脱硝率の変化

図18 劣化触媒と再生後触媒の外観写真

十分間保持した結果、図17に示すように、脱硝率は劣化前とほぼ同等性能にまで回復した。図18はこの時の劣化触媒と再生後触媒の外観写真である。

表5 劣化触媒表面分析結果 [wt %]

	C	S	Fe	Ca
未反応	0.02	0.03	0.26	0.91
1列入口	0.06	4.90	0.22	0.61
1列中間	0.05	4.55	0.22	0.82
1列出口	0.04	4.54	0.22	0.61
2列入口	0.59	4.71	0.23	0.81
2列中間	0.29	4.11	0.23	0.73
2列出口	0.16	4.33	0.23	0.58
3列入口	2.11	4.37	0.23	0.56
3列中間	1.80	3.50	0.25	0.84
3列出口	0.88	3.97	0.24	0.79
付着物	14.60	5.87	3.01	7.67

また、表5は未反応触媒、試験後触媒及び触媒表面付着物の成分分析結果である。試験後触媒には炭素分(C)、硫黄分(S)が多く含まれており、これらが徐々に触媒性能の低下を招いていることが予想される。付着物には、さらに大量の炭素分や硫黄分の他に、ディーゼル排ガス流路配管などの錆と思われる鉄分(Fe)や潤滑油に多く含まれるカルシウム分(Ca)も存在していた。

6. ま と め

実機の排ガスに、液体炭化水素を還元剤として用いた脱硝試験を行った結果、以下の知見が得られた。

- ①液体炭化水素還元剤として、燃料油から得られる軽質分とほぼ同等の成分を有する灯油を用いることにより、気体炭化水素還元剤(プロピレン)を用いた場合と同等の脱硝性能が得られた。
- ②所定の脱硝性能を得るために必要な還元剤供給量、脱硝装置の機能する温度域、ならびに還元剤の供給方式など、今後の船舶用脱硝装置設計に必要な不可欠なデータが得られた。

7. 謝 辞

本研究は、財団法人シップ・アンド・オーシャン財団の技術開発基金助成を得て実施したものであり、関係各位に感謝の意を表す。

8. 参考文献

- 1) 中村他4名, 舶機誌, 26-9, (1991-9), 110.
- 2) 中山他4名, 舶機誌, 30-9, (1995-9), 661.
- 3) 中山他6名, 舶機誌, 33-5, (1998-5), 332.
- 4) 造船業基盤整備事業協会「環境保全技術研究開発成果報告会」資料, (1998-3).
- 5) 神社他9名, 舶機誌, 34-2, (1999-2), 169.
- 6) 中山他7名, 舶機誌, 34-10, (1999-10), 673.
- 7) 中山他6名, 舶機誌, 35-5, (2000-5), 337.