

エンジン認証技術の確立に係る SCR脱硝装置からの リークアンモニアに関する調査研究

三菱重工業株式会社
原動機事業本部 船用ディーゼル部

1. 目的
2. SCR試験装置
3. 性能試験
4. 検討・考察
5. 調査研究成果

1. 目的

1.1 背景

MARPOL条約附属書VI(大気汚染防止規制)の改正により、2016年から1次規制値より80%低減するNOx3次規制が導入される予定である。この厳しい規制に対応するため、三菱重工業(株)が参画している(社)日本船用工業会の「スーパークリーンマリンディーゼルの研究開発」をはじめ、各種の技術開発がエンジンメーカーや研究機関において進められている中で、現在では、エンジンにSCR(選択触媒還元)脱硝装置を装備することがNOx放出量を削減する最も有効な方法として検討されている。

SCR脱硝装置が装備されたエンジンの認証方法については、NOxテクニカルコードやSCR認証ガイドラインに基づいて実施する必要があり、現在のガイドラインにおけるアンモニア対策については、「過剰な量の還元剤が供給されるのを回避し還元剤スリップを防止する手段が提供されること」とされており、認証の際に具体的にどのように確認すべきか明確にされていないところである。

一方で、国際航海船舶に搭載される低速ディーゼル機関は、SCR脱硝装置入口のNOx濃度が1000ppm程度と高レベルであるため、国内の悪臭防止法や産業衛生学会の暴露許容濃度等のアンモニア規制値(5~25ppm)に抑制するには、アンモニア/NOxモル比と脱硝率の差を、1/200~1/100に制御する必要があるが、この制御は極めて困難である。また、実際に計測をすると50ppmを超える高濃度のリークアンモニアが確認されることがあるが、ほとんどアンモニア臭は感知されない。リークアンモニア濃度には、人体に有害な未反応アンモニアの他に、排ガス中のアルカリ金属や煤等がアンモニアと反応して生成されたアンモニア化合物も併せて計測されているのではないかと疑念がある。

このため、2012~2013年の3次規制導入時期の議論に向けSCR脱硝装置のアンモニア対策の評価手法を検討し、純粋な未反応アンモニアの計測方法を確立することにより、SCR脱硝装置が装備されたエンジンの認証技術の確立に寄与することで、当該ガイドラインの実用性向上を図る。

1. 目的

1.2 調査研究目標

1.2.1 低温脱硝におけるリークアンモニアの把握(陸上試験)

2ストローク船用低速ディーゼル機関は、単体熱効率が50%以上と原動機の中で最も高く、温室効果ガス(GHG)排出量も少ないことから、全世界で建造される大型商船の大部分は主機関として船用低速ディーゼル機関が搭載されている。

本調査研究では、この2ストローク船用低速ディーゼル機関を念頭に置いて、過給機後流にSCRを配置した場合を想定した、低硫黄(S分:0.1%以下)重油焚低速ディーゼル機関用SCR脱硝装置の認証方法に不可欠となるリークアンモニアの実態を把握する。そのために大平洋金属(株)八戸本社(製造所)のディーゼル発電設備を利用し、当該発電機から得た実排ガスから生成した模擬ガスで船舶の運航パターンを想定した脱硝運転を実施し、触媒の加熱再生利用におけるリークアンモニアの把握と抑制手段の評価・検討を行うための試験を実施する。

1.2.2 実船におけるリークアンモニアの把握(実船試験)

三菱重工業(株)および堺化学工業(株)が参画している(社)日本船用工業会の「スーパークリーンマリンディーゼルの研究開発」事業で実施予定のSCR脱硝装置実船試験においても、リークアンモニアに係る評価を行う。

1.2.3 リークアンモニア計測方法と認証に対する検討

上記試験装置と実船試験において計測したリークアンモニアと脱硝性能の関係を整理することで、認証時に適切な判断をするためのバックデータとなる。また計測方法についても考察することで、将来の認証実作業時に有益な知見を得る。

1. 目的

1.3 全体計画

1.3.1 調査研究期間

平成23年6月～平成25年5月

1.3.2 調査研究の方法

1) 調査研究主体：三菱重工業(株)、堺化学工業(株)

2) 調査研究協力者：大平洋金属(株)、(独)海上技術安全研究所、
(株)大島造船所、(株)赤阪鐵工所

3) 作業場所：

三菱重工業(株)

神戸造船所(兵庫県神戸市)、
原動機事業本部／技術本部(東京都港区)

堺化学工業(株)

触媒事業部泉北工場(大阪府泉大津市)
堺商品開発研究所(大阪府堺市)

大平洋金属(株)

八戸本社(製造所)(青森県八戸市)

(独)海上技術安全研究所

三鷹本所(東京都三鷹市)

(株)大島造船所

本社(長崎県西海市大島町)

(株)赤阪鐵工所

豊田工場／中港工場(静岡県焼津市)、
本社(東京都千代田区)

1. 目的

1.3.3 試験に用いる機関

陸上試験及び実船試験に用いる機関を以下に示す。

1) 陸上試験

三菱重工業(株)が大平洋金属(株)に1975年に納入した4ストローク中速ディーゼル発電機関 V8V40/54 (5800kW × 428min⁻¹) の排ガスを用いて試験を行う。

2) 実船試験

試験船: (株)大島造船所建造 Ship No.10592 (88.1BC)

主機関: 三菱重工業(株)納入6UEC60LS II (低速船用ディーゼル機関)
(11910 kW × 105rpm、IMO NOx Tier I 規制対象)

2. SCR試験装置

2.1 陸上試験装置概要

SCR試験装置の概要を、図2.1.1に示す。

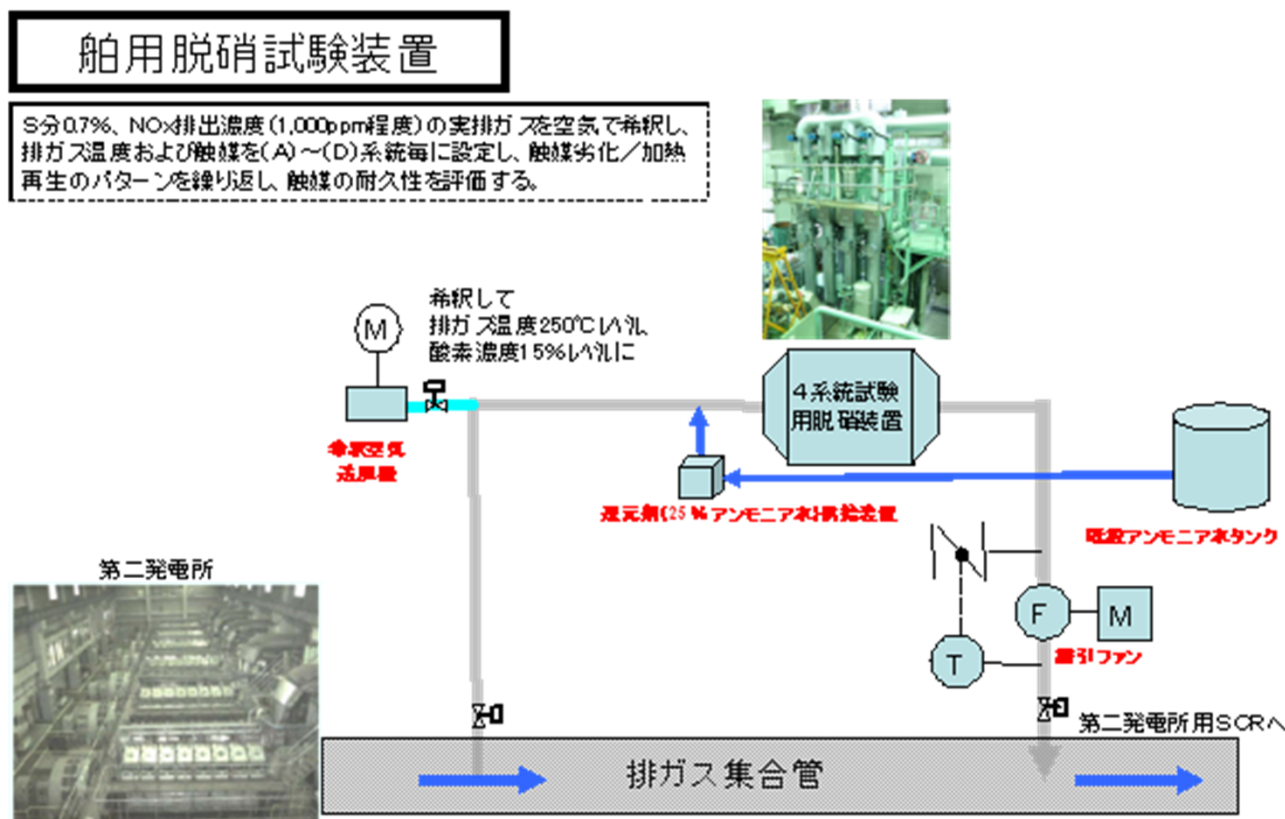


図2.1.1 SCR試験装置概要図

2. SCR試験装置

2.2 実船試験装置概要

実船試験に使用する船舶は実際に商用運航の最中にSCRの性能確認試験をするという使い方であるため、SCRシステムを従来の排ガスラインに組み入れる形ではなく、排ガス全流を分岐して完全に別系統を構成している。システム概念図を図2.2.1に示す。

これは、S分0.1%以下の低硫黄A重油を燃料とした場合でも酸性硫安の生成を回避できないため、特にSCR下流にボイラ等を配置する構成では、そのボイラ等に酸性硫安が析出してしまうという二次的な影響を解消することを主目的としている。

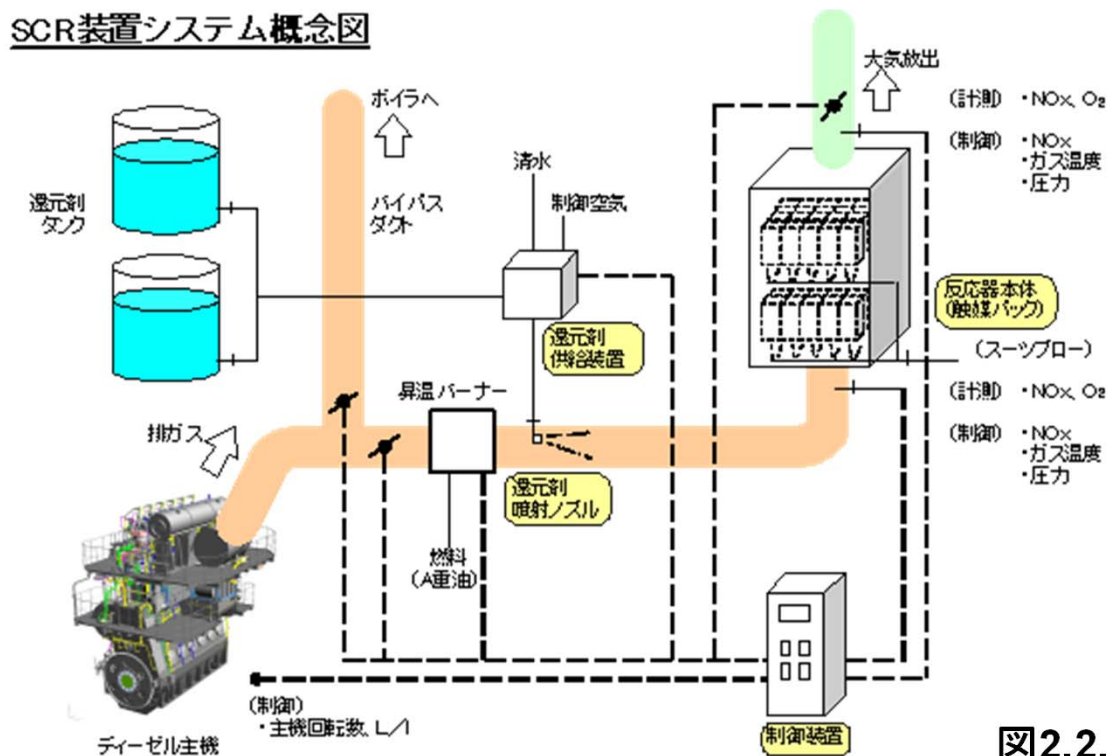


図2.2.1 試験装置概要

3. 性能試験

3.1 アンモニア計測方法

アンモニア計測方法としては、JISに規定されている排ガス計測方法をはじめとして種々計測方法が存在する。今回は、船用ディーゼルのSCR認証におけるリークアンモニア計測において、可搬性に優れている岩田電業製 FTIRによるNOx及びNH3濃度とJISに規定されているNH3濃度及びtesto350-XLによるNOx濃度との計測結果比較により、その適用性について検討した。

計測方法	FTIR分光法 (岩田電業製 FAST-2200)
原理	FT-IR分光法とはFourier Transform Infrared Spectroscopyの略でフーリエ変換赤外分光法と呼ばれ、化合物分子の赤外線吸収スペクトルを利用して化合物を定性・定量する測定法である。
特徴	<ul style="list-style-type: none">・ 可搬型排ガス分析装置・ 5Hz高速サンプリングで過渡現象も観察可能・ 150°C、191°Cに対応した検量スペクトルライブラリーにより約200種計測可能
概略図	 FTIR FAST2200
出典	http://www.databird.co.jp/public/home/products/FAST-2200/FAST-2200_a.html

3. 性能試験

3.2 連続耐久性能確認試験

1) 供試触媒及び処理ガス温度

触媒、排ガス処理温度、加熱再生間隔、加熱再生時間を変更した条件にて耐久性能確認試験を実施した。

2) 触媒サイズ

150mm□×745mmL×2本 (各系列)

3) 処理ガス量

処理ガス量 : 222Nm³/h (触媒圧損にて設定調整)

4) 排ガス分析計

岩田電業製 FTIR FAST-2200(写真3.2.1)を用いて排ガス計測を実施した。また、同時計測ではないが、NH₃手分析結果及びTesto350-XLによるNO_x計測結果と、FTIRによる計測結果の比較検討を行った。



写真3.2.1 岩田電業製 FTIR FAST-2200外観写真

3. 性能試験

5) 評価条件

FTIR、Testo350-XLによるNOx計測及び手分析によるNH3計測は、表3.2.5.1及び3.2.5.2に示す条件で実施した。また、途中でポンプストロークを変更し過渡応答についても都度確認を実施した。ポンプストロークの変化代は目標設定流量(8ml/min)に対し、約10~25%の幅で振って行った。触媒圧損についてはD系列のみ運転設定値を変化させ、表3.2.5.2注1に示す考えを中央値とし、約20%の幅で振って実施した。またFTIR5~7回目については触媒が異なるため、異なる設定値となっている。

表3.2.5.1 計測時のアンモニア水ポンプストローク(枠内下段括弧内は実測流量)

系列	A系列	B系列	C系列	D系列
H23/10/24 FTIR 1回目	65 (7ml/min)	72.5 (7.6ml/min)	60 (6.4ml/min)	70 (6.8ml/min)
H23/10/25 FTIR 2回目	↑	↑	↑	↑
H23/10/25 FTIR 3回目	↑	65 (6.1ml/min)	65 (6.9ml/min)	87.5 (8.4ml/min)
H23/10/26 FTIR 4回目	72.5 (7.8ml/min)	72.5 (7.6ml/min)	↑	↑
H24/2/27~28 FTIR5~7回目	↑	↑	↑	↑

表3.2.5.2 計測時の触媒圧損設定値

系列	A系列	B系列	C系列	D系列
H23/10/24 FTIR 1回目	0.38	0.38	0.43	0.61
H23/10/25 FTIR 2回目	↑	↑	↑	0.41
H23/10/25 FTIR 3回目	↑	↑	↑	0.50 ^{注1)}
H23/10/26 FTIR 4回目	↑	↑	↑	↑
H24/2/27~28 FTIR5~7回目	0.35	0.59	0.35	0.64

注1) 総処理ガスを計測しているオリフィス流量計において、過去東京海洋大学で実施していたガス量(850~860Nm³/h)と同等となる触媒差圧を、処理ガス量が222Nm³/hと仮定した。

6) FTIRによる排ガス計測結果

FTIRによる排ガス濃度計測トレンドの例を図3.2.6.1～2に、FTIR計測時の主なNH₃挙動を以下に示す。なお、自動車の尿素SCRにて排出が懸念されているN₂Oについても計測を行ったが、全ての条件において、1ppm以下であった。

- アンモニア水の供給が安定している場合、各計測箇所によるNO、NO₂、NH₃濃度を安定的に計測できた。
- アンモニア水供給量一定のまま、処理ガス量を変化(触媒差圧変化)させた場合、NH₃濃度変化が、FTIRで計測できた。
- 供給設備側の問題によりアンモニア水供給量が大きく変化する際は、NH₃濃度も大きく変化するのを計測できた。
- アンモニア水供給ポンプのストロークを変化させた場合、NH₃濃度変化が確認でき、その応答は、処理ガス量を変化させた場合より、緩やかであった。
- エンジン本体の運転状況変化によるNO、CO、SO₂、H₂O、CO₂の濃度変化をFTIRにて計測する事ができた。
- アンモニア水供給設備不良により、供給量が周期的に変化している挙動をFTIRにて計測する事ができた。
- エンジン本体の運転条件変化(推定)により、NO_x排出量が低下し、SCR出口でのNO_x排出量低下及びリークNH₃増加の挙動について計測することができた。その後触媒入口を再計測した結果、NO_x濃度は、NH₃濃度とほぼ等しく、アンモニア当量比が、約1.0まで上昇した為と考えられる。この結果より、SCR認証に係るリークアンモニアの計測方法として、FTIRは有効な手段の一つと考えられる。

3. 性能試験

6) FTIRによる排ガス計測結果

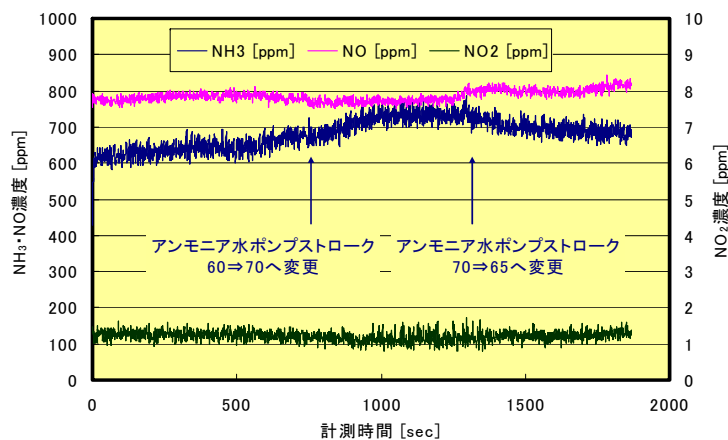


図3.2.6.1 C系列 入口 FTIR計測結果 (H23/10/25 3回目)

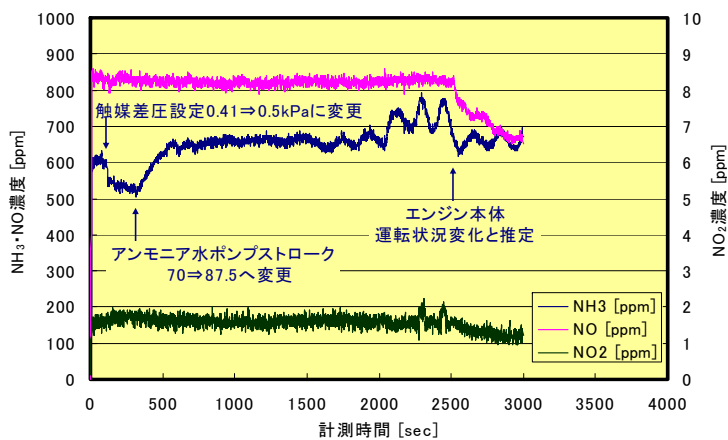


図3.2.6.2 D系列 入口 FTIR計測結果 (H23/10/25 3回目)

3. 性能試験

6) FTIRによる排ガス計測結果

各触媒の計測位置毎のNO_x濃度及びNH₃濃度の一例を、図3.2.6.3～4に示す。これらの結果より、触媒各部でのNO_x、NH₃濃度計測が可能であり、触媒層毎の反応解析も可能となり、NH₃挙動把握には、FTIRは有効な手段であると考えられる。

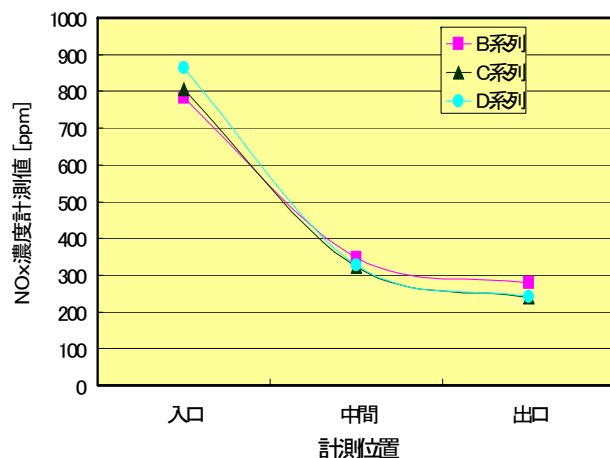


図3.2.6.3 FTIR計測3回目NO_x計測結果

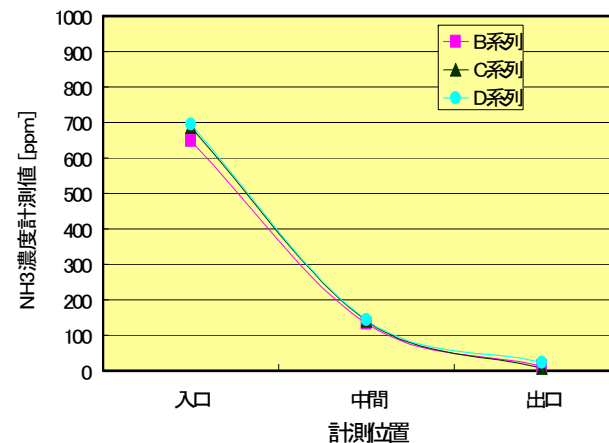


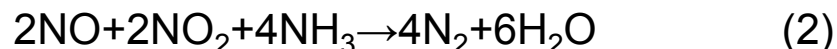
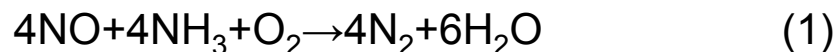
図3.2.6.4 FTIR計測3回目NH₃計測結果

3. 性能試験

7) FTIR計測結果と他の計測結果比較

同時刻の計測結果ではないが、FTIRによるNOx計測結果と、testo350XLによるNOx計測結果の相関を図3.2.7.1に示す。この結果より、FTIRによるNOx計測値(水分5%と仮定しDry補正)は、testo350XLによる計測結果より、12%程度高い傾向(相関係数0.87)となっていた。JIS K0099によるアンモニア計測結果と、FTIRによる計測結果の比較を図3.2.7.2～3に示す。この結果より、手分析結果の方が、FTIR計測結果の濃度に対して、48～57%程度低い濃度であった。

脱硝触媒によるディーゼル排ガス中のNOx反応式は、式(1)及び(2)で表され、NOxとNH₃は等量で反応すると考えられている。FTIRで計測した触媒でのNOx及びNH₃の低減濃度の関係を図3.2.7.4に、testo350XLによるNOx計測値及びNH₃手分析による低減濃度の関係を図3.2.8.5に示す。この結果より、FTIRによる計測結果は、ほぼ等量反応しており、相関係数は0.92と高く、一方手分析のNH₃反応量は、NOxに対して約60%と低く、相関係数は、0.42とばらついており、この点でもFTIRの計測は、リークNH₃計測として優れていると考えられる。



なお、排ガス計測にあわせて、触媒装置各部のガスを写真3.2.8.6に示す2連球にガスサンプリングし、そのガスの臭気を確認(官能試験)したが、600～700ppm含まれる触媒入口部では、アンモニア臭を確認することが出来たが、200～300ppm含まれる触媒中間部では、若干アンモニア臭がする程度であり、評価員によってはアンモニア臭が検知できない状況であった。

3. 性能試験

7) FTIR計測結果と他の計測結果比較

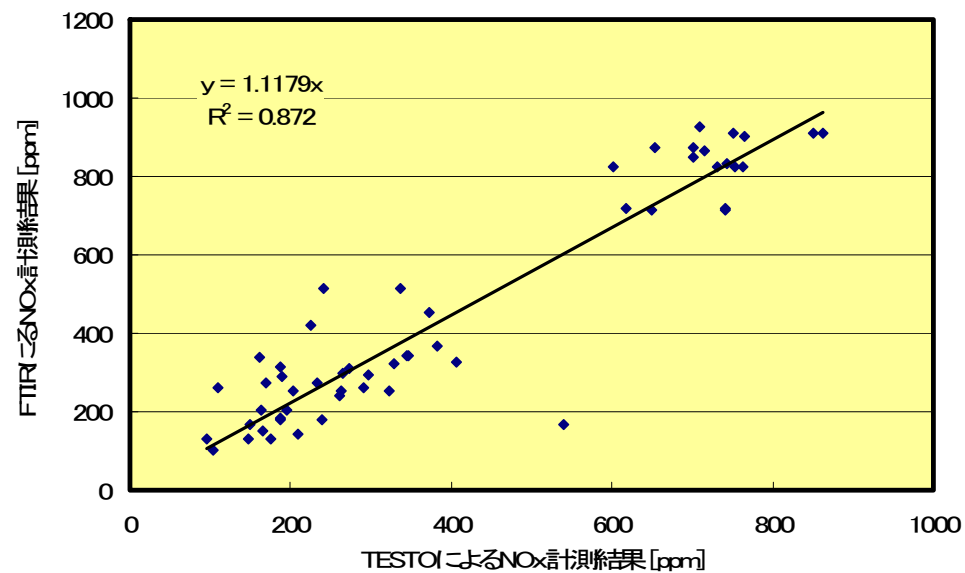


図3.2.7.1 testoとFTIRによるNOx濃度分析結果

3. 性能試験

7) FTIR計測結果と他の計測結果比較

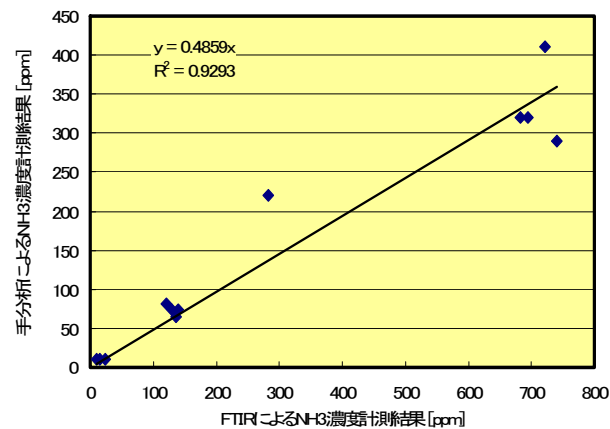


図3.2.7.2 手分析とFTIRによるNH3濃度分析結果(排ガス計測業者A)

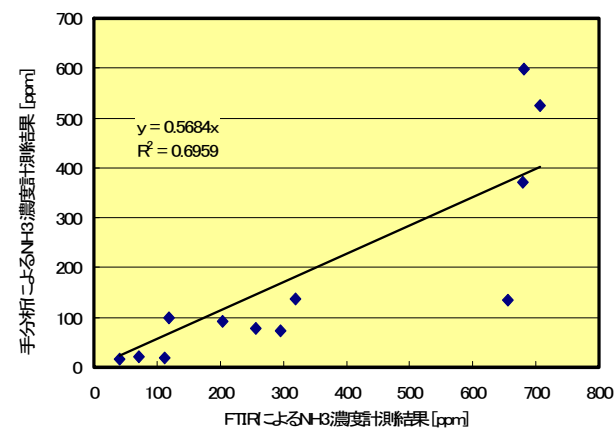


図3.2.7.3 手分析とFTIRによるNH3濃度分析結果(排ガス計測業者B)

3. 性能試験

7) FTIR計測結果と他の計測結果比較

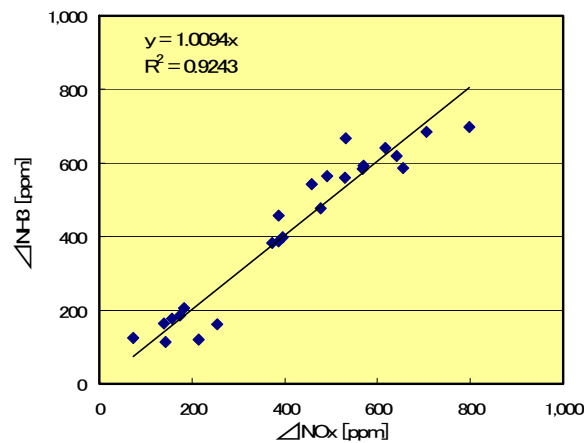


図3.2.7.4 NOx低減量とNH3低減量の比較(FTIR計測結果)

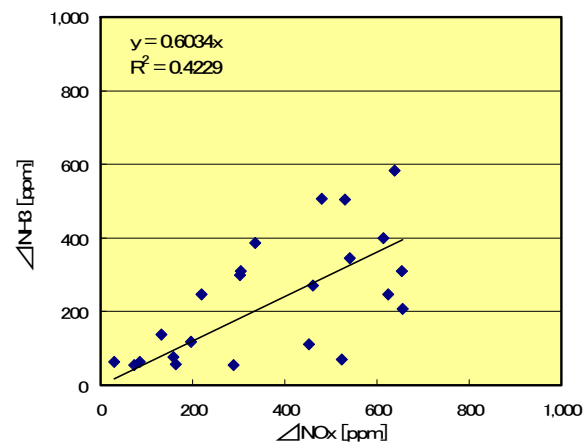


図3.2.7.5 NOx低減量とNH3低減量の比較(JIS手分析及びtesto計測結果)

3. 性能試験

7) FTIR計測結果と他の計測結果比較



写真3.2.7.6 2連球による臭気計測状況

3. 性能試験

3.3 実船試験

別研究にて航海試験を実施中に、船上にてリークアンモニア計測を実施した。

3.3.1 基礎性能試験

脱硝率と尿素水噴射量の関係を図3.3.1.1に示す。排気ガス成分の計測は、testo350(testo社製)及びMEXA720(HORIBA社製)を用いて実施した。図に示されるように脱硝率は尿素水噴射量に比例し、モル比1.0においてほぼ100%の脱硝率が得られることを確認している。

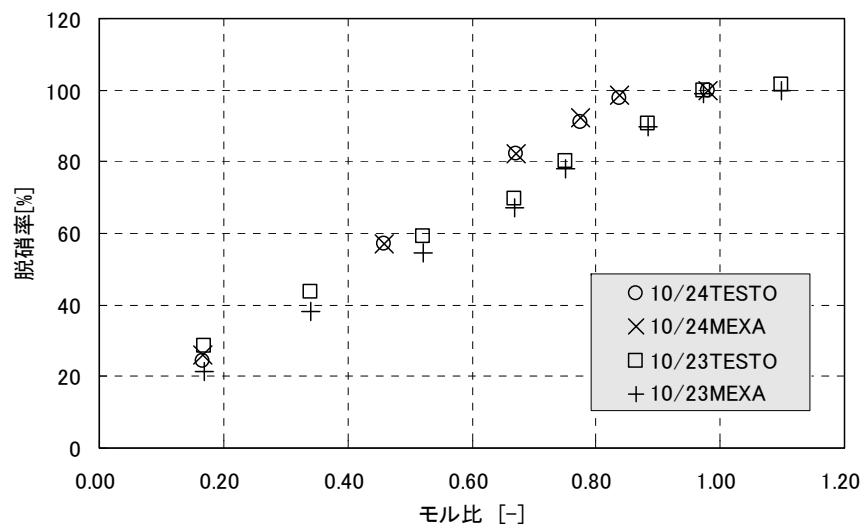


図3.3.1.1 基礎性能試験結果

3. 性能試験

3.3.1 基礎性能試験

また、基礎性能試験中、モル比0.52、0.75、0.97、1.10の条件にて、反応器後流にて排ガス中のアンモニア計測を行った。図3.3.1.2に排ガス中のアンモニア分析の様子を示す。アンモニア分析は、JIS-K0099に示される方法で実施した。アンモニアの定量化にはイオンクロマトグラフ法を用いた。

表3.3.1.3のアンモニア分析結果に示されるように、アンモニア濃度は数ppmであった。また、モル比が1以上の場合は、アンモニアの過剰分が触媒後流へ排出される事が予測される。しかし、本研究での計測では過剰分のアンモニアが計測されなかった。これは、触媒へのアンモニア吸着により触媒後流への排出が抑制されたためであると考えられる。

3. 性能試験

3.3.1 基礎性能試験

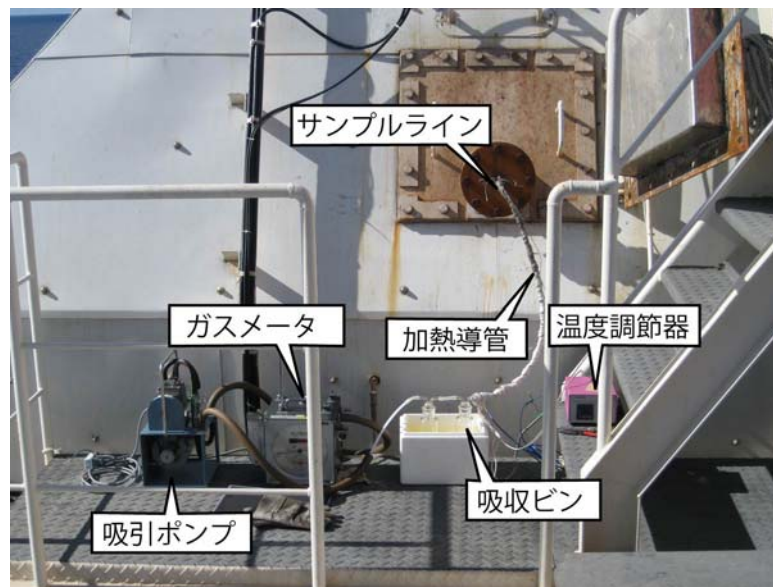


図3.3.1.2 排ガス中のアンモニア分析の様子

表3.3.1.3 アンモニア分析結果

計測条件	0.52	0.75	0.97	1.10
アンモニア濃度 [ppm]	5	5	5	4

3. 性能試験

3.3.2 定常試験結果

25、50、75、100%負荷相当回転数にて定常試験を実施し図3.3.2.1に結果を示す。各負荷相当回転数において脱硝率80%を確認しており、この試験の最中に、25、50、75、100%負荷相当回転数の条件で排ガス中のアンモニア分析を実施した。結果を表3.3.2.2に示す。各条件でアンモニア濃度は7ppm以下であった。

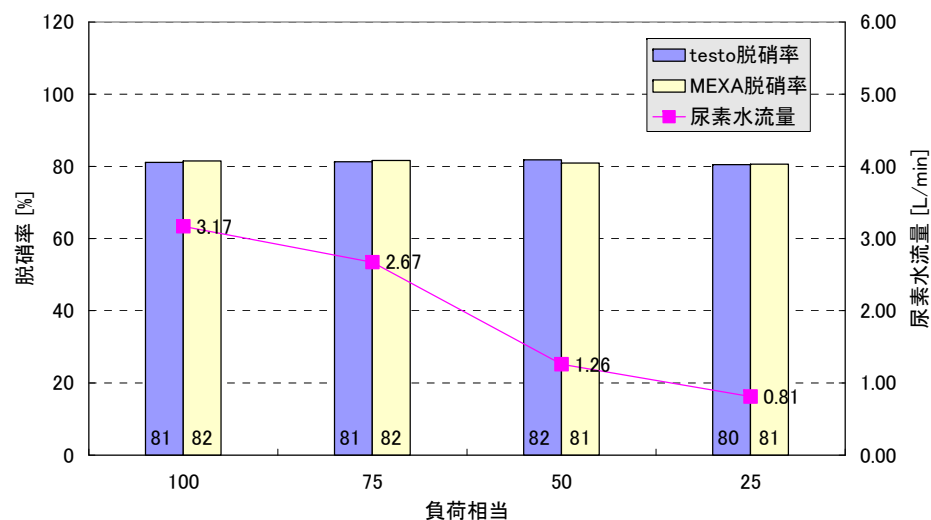


図3.3.2.1 定常試験結果

表3.3.2.2 アンモニア計測結果

計測条件	25%	50%	75%	100%
アンモニア濃度 [ppm]	3	7	7	6

3. 性能試験

3.3.3 非定常運転結果

非定常試験は、75%負荷相当の回転数からFull、Half、Slow、D.Slow、Slow、Half、Fullと負荷を変更し、負荷変更後、約5分後に計測を行った。なお、尿素水噴射量は、負荷変動に合わせて手動にてモル比0.8相当に調整した。非定常試験は、バーナー使用時の実験では、反応器入口排ガス温度を300℃設定とした。また、D.Slowにてバーナー有り、無しの2条件にて排ガス中のアンモニア分析を実施した。アンモニア分析の結果を表3.3.3.1に示す。

表3.3.3.1 アンモニア計測結果

計測条件	バーナー無し	バーナー有り
アンモニア濃度 [ppm]	9	6

この試験でも、アンモニア濃度は9ppm以下であった。

3. 性能試験

3.4 まとめ

SCR認証に係るリークアンモニア計測について検討し、以下の知見を得た。

1. アンモニア水の供給が安定している場合、各計測箇所によるNO、NO₂、NH₃濃度をFTIRにて安定的に計測できた。
2. アンモニア供給量変化に対して、NH₃濃度変化をFTIRにて検知できた。
3. エンジン本体の運転条件変化(推定)により、NO_x排出量が低下し、SCR出口でのNO_x排出量低下及びリークNH₃増加の挙動について計測することができた。この結果より、SCR認証に係るリークアンモニアの計測方法として、FTIRは有効な手段の一つと考えられる。
4. 触媒各部でのNO_x、NH₃濃度計測が可能であり、触媒層毎の反応解析も可能となり、NH₃挙動把握には、FTIRは有効な手段と考えられる。
5. アンモニア手分析及びtesto350XLのNO_x濃度計測に対して、FTIRの計測結果は、脱硝触媒上でNO_x及びNH₃が等量反応している現象が確認でき、脱硝触媒におけるアンモニア還元における脱硝反応を精度良く計測できていると考えられる。
6. 船上でのアンモニア計測についても準備に時間がかかるものの実施は可能であることを確認した。十分な脱硝性能を有していればリークアンモニアの値は陸上規制値の10ppmを下回ることも可能であると考えられる。

リークアンモニア計測について検討し、以下の知見を得た。

1. アンモニア水の供給が安定している場合、及びアンモニア供給量変化に対して、NH₃濃度変化有無をFTIRにて検知でき、エンジンの運転条件変化(推定)により、NOx排出量が低下し、SCR出口でのNOx排出量低下及びリークNH₃増加の挙動についても計測することができた。この結果より、リークアンモニアの計測方法として、FTIRは有効な手段の一つと考えられる。
2. 触媒各部でのNOx、NH₃濃度計測が可能であり、触媒層毎の反応解析も可能となり、NH₃挙動把握には、FTIRは有効な手段と考えられる。
3. アンモニア手分析及びtesto350XLのNOx濃度計測に対して、FTIRの計測結果は、脱硝触媒上でNOx及びNH₃が等量反応している現象が確認でき、脱硝触媒におけるアンモニア還元における脱硝反応を精度良く計測できていると考えられる。
4. 船上でのアンモニア計測についても準備に時間がかかるものの実施は可能であることを確認したが、全ての船舶で実施するのは現実的ではないと考えられる。

5. 調査研究成果

本調査研究事業において得られた成果は以下の通りである。

【1】排ガス中のリークアンモニアの計測方法について、FTIR方式であればリアルタイム且つ高精度に計測できることが分かった。

特にスキームBを想定した場合、単一の認証機関で安定して即時に結果の出るFTIR方式での計測が好適であると考ええる。今回使用したメーカーの製品であれば可搬式でもあり、スキームAでの認証にも使用できると考えられる。

NO_xも計測できるため、現在指定されているCLD方式との相関が確認できれば、同時に連続計測ができる可能性を有した方式である。

【2】リークアンモニアの濃度により必要な触媒量に大きな差が出る。

特に大型主機のように、ある程度低温の排ガスで且つSO_xを含む条件では触媒性能は必ず低下するため、運転条件を考慮した触媒量の設定が必要であり、その際に限界値を形成する要因はリークアンモニアの許容濃度である。

船舶への搭載上は触媒量は少ない方が当然有利であり、環境保全に対する実効性と性能およびライフサイクルコスト等のつり合う点を探す必要がある。

5. 調査研究成果

【3】排ガス中では比較的高濃度のアンモニアが含まれていても、人間の嗅覚では判別できない。

所謂手分析による計測結果が比較的高濃度の場合でもSCR後流にてアンモニア臭がしないことから、リークアンモニアが塩等の無臭の何らかの化合物になっているのではないかと、いう以前からの懸念については、排ガスを直接計測する方式であるFTIRで計測した結果からも可能性として低いと結論付けた。アンモニア濃度が600～700ppmの場合、嗅覚によりアンモニアを確認する事ができるが、200～300ppmでは若干のアンモニア臭がする程度であり、排ガス中にSO_xやHCなどの他の臭気物質が含まれる場合、嗅覚での判別は困難である。FTIRの計測原理からは、アンモニアが別の化合物になっていれば吸収スペクトルが異なるため、化学反応式で計算される未反応のアンモニア量と異なるはずであるが、3.2.7)にて考察したようにFTIRで計測しても、NO_xとの反応量論分の減少したアンモニアがリークアンモニアとして確認されており、この結果からリークアンモニアは、アンモニアの形態で存在していると考えられる。つまり、アンモニア計測値は正しく、人間の嗅覚が正しく判別できないだけであると考えられる。結果としてリークアンモニア量については、脱硝率を評価し、脱硝化学反応式で計算できることを再認識した。

以上のように総じて実用化に対して可能性が高まったと言えるが、一方で課題も存在している。

【4】SCRの配置による後流機器への影響等の評価が必要である。

SCR後流に排エコ等があると、その伝熱面にリークアンモニアと排ガス中のSO_xから酸性硫酸が生成する懸念もあり、長期耐久性の観点から評価が必要である。今回の研究では実施することができなかったが、実用化へ向けて重要な項目であると考えられる。

以上