

船舶からの排ガス対策技術セミナー

# SCR脱硝触媒の排気ガス温度特性 と耐久性に関する研究開発

2013年10月23・26日

ヤンマー株式会社

**ClassNK**  
R&D PROJECT  
**YANMAR**

# 目次

## 1. 事業の目的等

### 1.1 事業の目的

### 1.2 供試機関・システム

## 2. 事業の内容と成果

Phase-1 酸性硫安劣化速度に対する触媒種の影響

Phase-2 酸性硫安生成条件の明確化および再生方法の開発

## 3. まとめ

## 1.1 事業の目的

- IMO3次規制(2016年施行予定)
  - ・IMO1次規制対比でNOx80%削減
  - ・SCR脱硝装置での対応
- 低速機関、低出力機関におけるSCR脱硝装置上の課題
  - ・機関出口の排気ガス温度が低い。

酸性硫酸等の生成に伴う触媒劣化の懸念あり。



- ⇒バーナーによる昇温対策;燃料消費量増加
- ⇒機関側での昇温対策;性能の悪化を招く。
- ⇒触媒劣化に対する耐力(寿命)の見極めが最重要課題

## 1.2 事業の目標

排気ガス温度250～300°C、脱硝率 $\geq 80\%$ 、  
NH<sub>3</sub>スリップ $\leq 10$ ppmの実現に役立てるために、  
下記を実施する。

- ・触媒種変更によるNO<sub>x</sub>浄化性能と寿命(耐劣化)との関係の明確化
- ・E.C.A.(IMOの燃料硫黄分特定海域)燃料での耐久性(使用限界)の明確化

# 供試機関とSCR触媒反応器

## 供試機関: 6EY18AL形



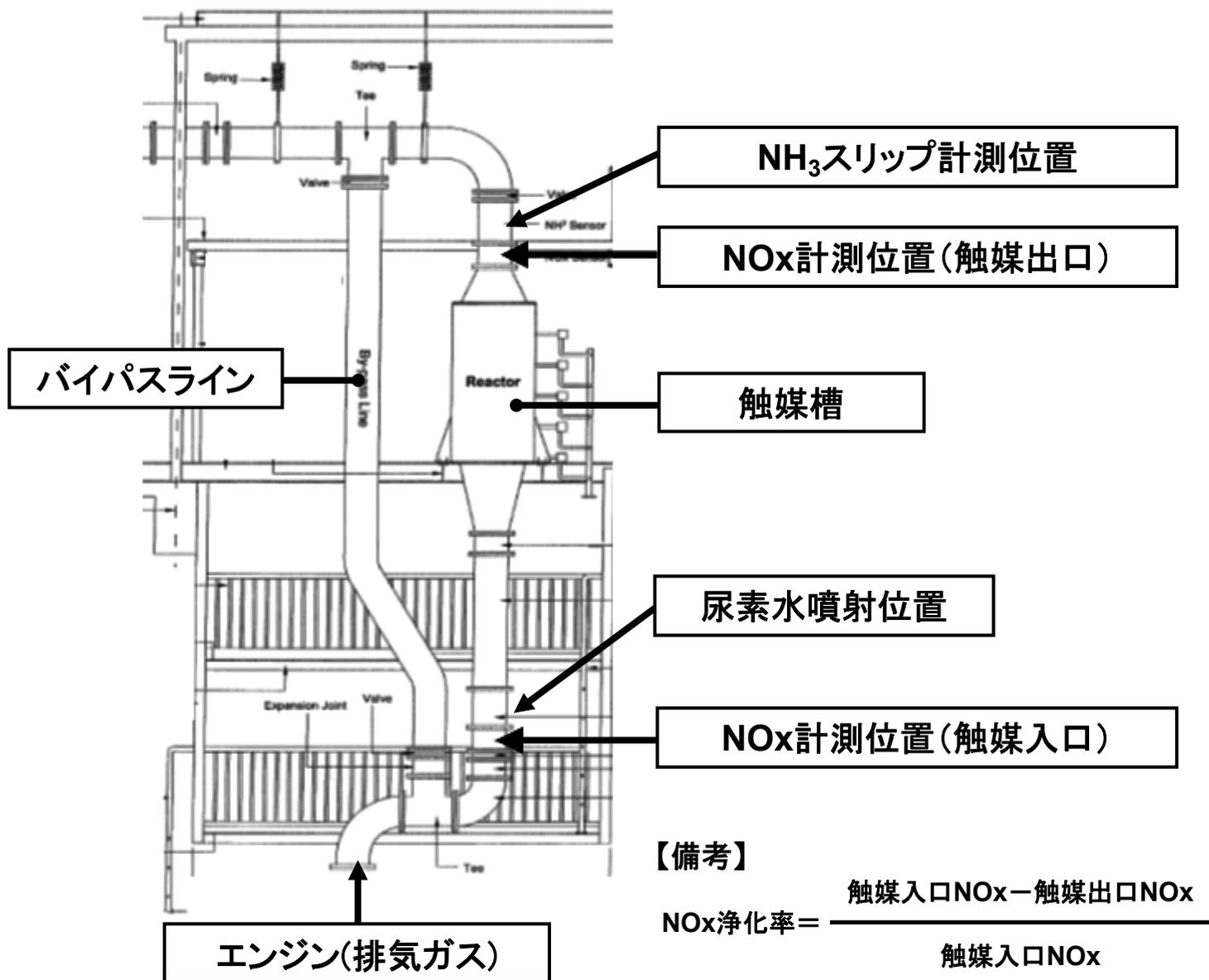
機関名称	6EY18AL	
形式	立形・水冷 4サイクル	
シリンダ数	6	
ボア×ストローク	mm	180×280
総行程容積	Lit	42.75
定格出力	kW/min <sup>-1</sup>	550 / 900
燃焼方式	直接噴射式	

## SCR反応器



触媒種	V系
SV値(h <sup>-1</sup> )	11,000
触媒保持部	カセット式
スートブロウ	各段装備
尿素水噴射装置	エアアシスト式

# 試験装置の全体レイアウト



## 2. 事業の内容と成果

Phase-1 酸性硫安劣化速度に対する触媒種の影響

# 目的

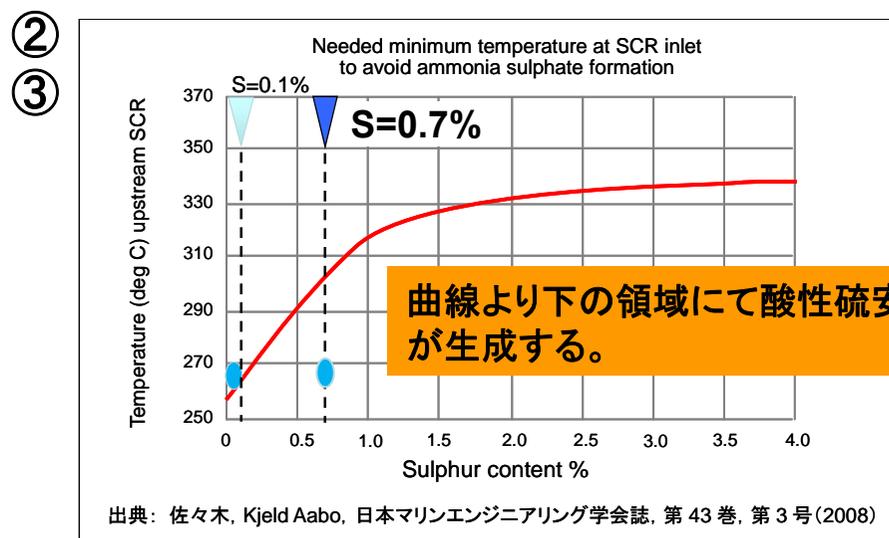
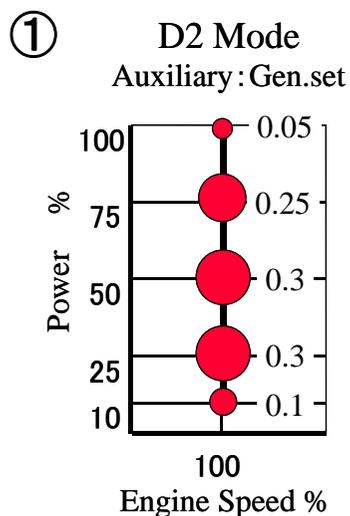
## ●本事業の目的

- ・加速試験を目的として高硫黄燃料を用い、各種触媒の実機耐久試験を実施する。

⇒排気ガス温度特性が異なる触媒種の劣化特性から、NO<sub>x</sub>の浄化性能と寿命の関係を明確化する。

# 耐久モード試験条件

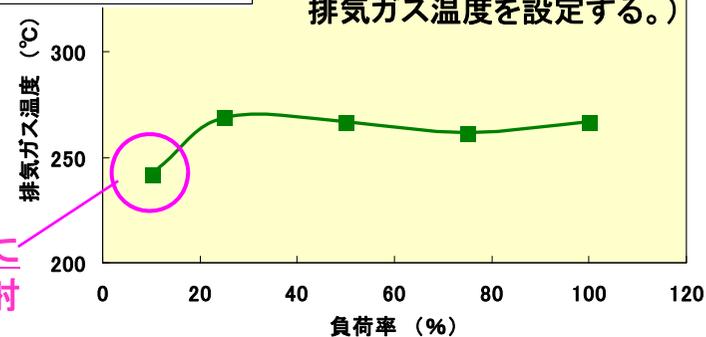
- ① 23時間／1サイクルとし、IMO（船用）補機D2モードのウエイトファクターで時間を割り振り
- ② 設定排気ガス温度：E.C.A.の燃料硫黄分規制値（ $\leq 0.1\%$ ）でのSCR入口最低必要排気ガス温度となる260～270℃レベル（負荷率10%においては尿素水噴射無し\*）
- ③ 供試燃料：約0.7%硫黄分燃料（SCR入口最低必要排気ガス温度：290～310℃）



Rate	W.F.	時間割振り	プログラム
%	%	hr	hr
10	10	2.4	2.0
25	30	7.2	7.0
50	30	7.2	7.0
75	25	6.0	6.0
100	5	1.2	1.0
Sum			23

②  
(過給機の変更により、排気ガス温度を設定する。)

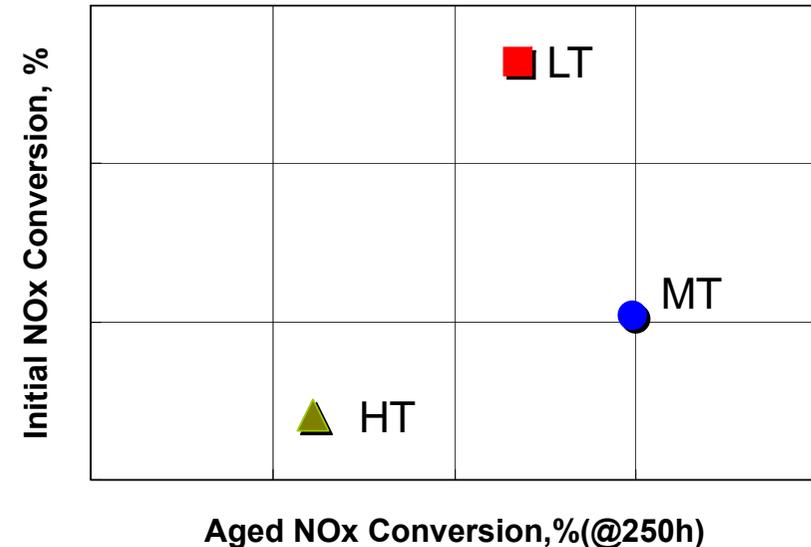
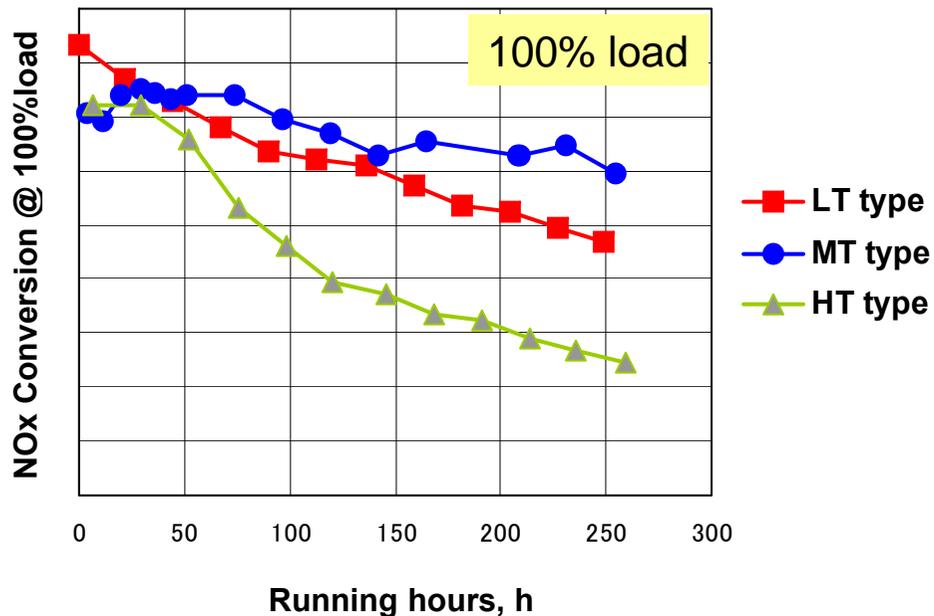
\* ...排気ガス温度が250℃に満たないため、尿素噴射を行なわない。



## 2.4.1 触媒種変更試験 (~250h, 100%負荷)

IMO\_D2サイクル運転から、100%負荷データを抽出

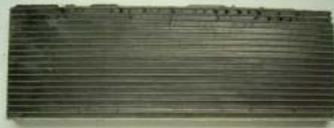
10%⇒25%⇒50%⇒75%⇒100%⇒10%⇒25%⇒50%⇒75%⇒100%⇒10%...



・NOx浄化特性の劣化量は、触媒種に依存。  
⇒中温型MT < 低温型LT < 高温型HT

(劣化特性の違いを明確化するため、触媒調査を実施)

# 表面付着物分布の比較

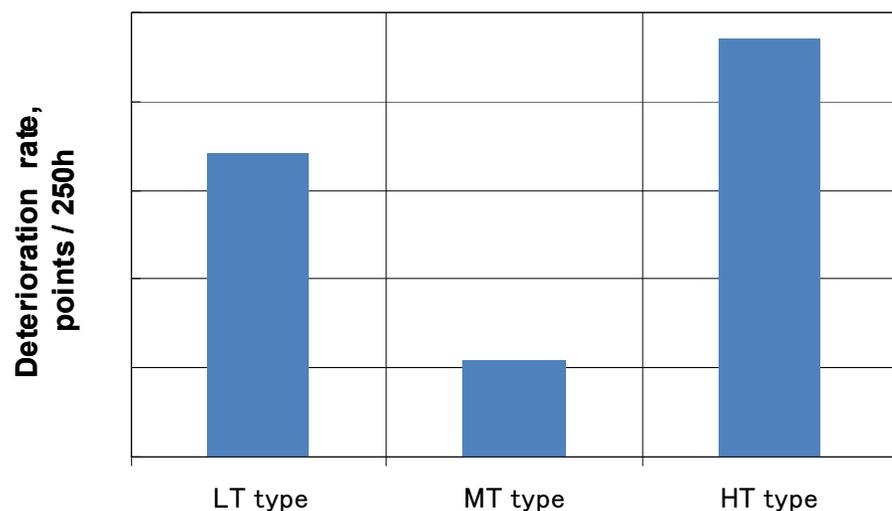
	本研究 T≒270°C Fuel:A重油(S≒0.7%) 250h			(SCMD-PJ) 比較)日船工耐久 T≒360°C Fuel: A重油(S ≒ 0.7%) 1000h
触媒種	中温型	低温型	高温型	中温型
Layer #1				
Layer #2				
Layer #3				
Layer #4				
Layer #5				

⇒低温運転での特徴:触媒槽全面にわたり、黒色化している(スート付着)。

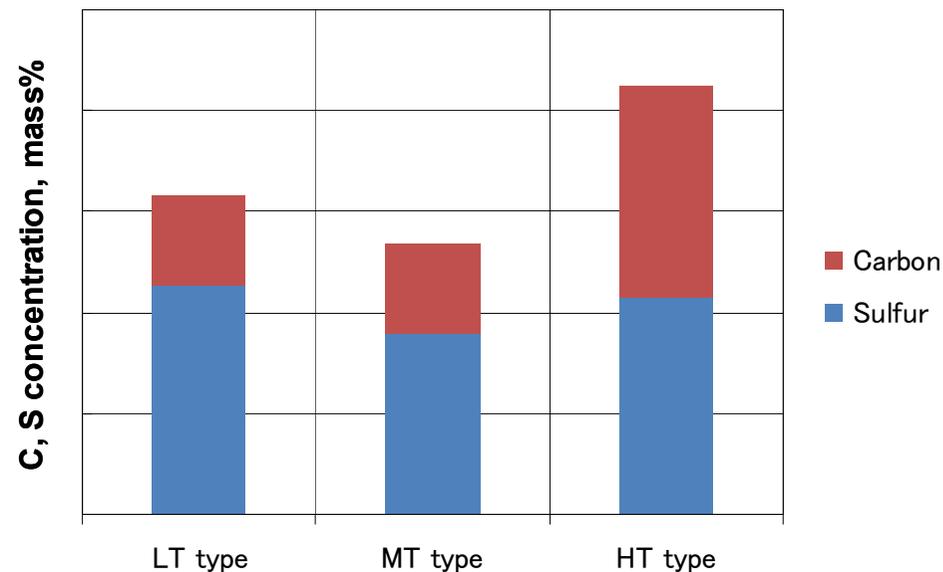
(SCMD-PJ:スーパークリーンマリンディーゼルプロジェクト)

# 劣化量と付着物濃度の相関

劣化量(100%負荷)



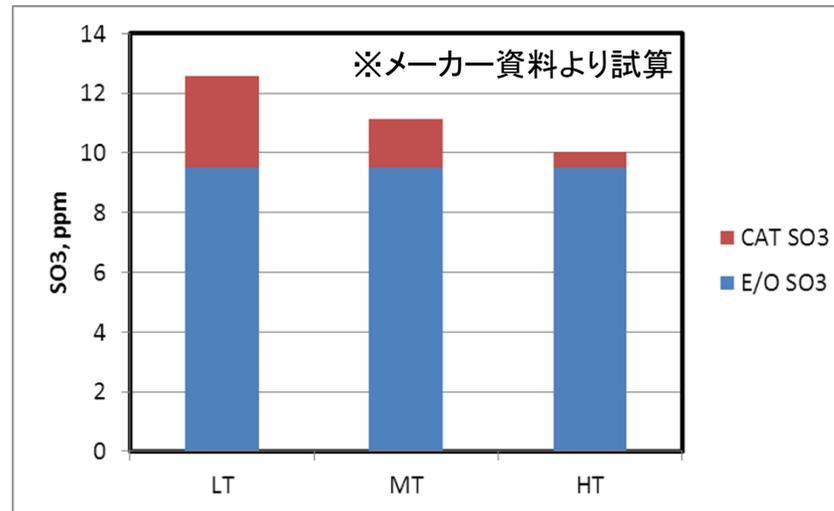
炭素分と硫黄分の総和(全層平均)



・劣化量と炭素＋硫黄付着量の序列が一致

## 2.4.2 触媒種変更試験結果に対する考察(推定)

- 270°Cレベルの排気ガス温度では、触媒の酸化作用によるSO<sub>3</sub>生成量(CAT SO<sub>3</sub>)は、LT,MT,HTのいずれも小さい。
- エンジン由来のSO<sub>3</sub>生成量(E/O SO<sub>3</sub>)が、支配的である。



- LT, MT, HTというV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>添加量の序列では、酸性硫酸の生成速度(触媒劣化速度)が決まらない。
- 酸性硫酸析出、これがバインダーとなってスートを捕捉して、触媒表面上に付着  
→触媒へのガス拡散を阻害→NO<sub>x</sub>浄化率低下

## 2. 事業の内容と成果

Phase-2 酸性硫安生成条件の明確化および再生方法の開発

## 1.2 事業の目標・内容

### (1) 事業の目標

下記燃料において、酸性硫安が析出しない限界排気ガス温度レベルの調査を行う。

- 1) 硫黄分:0.10%
- 2) 硫黄分:0.50%

### (2) 事業の内容

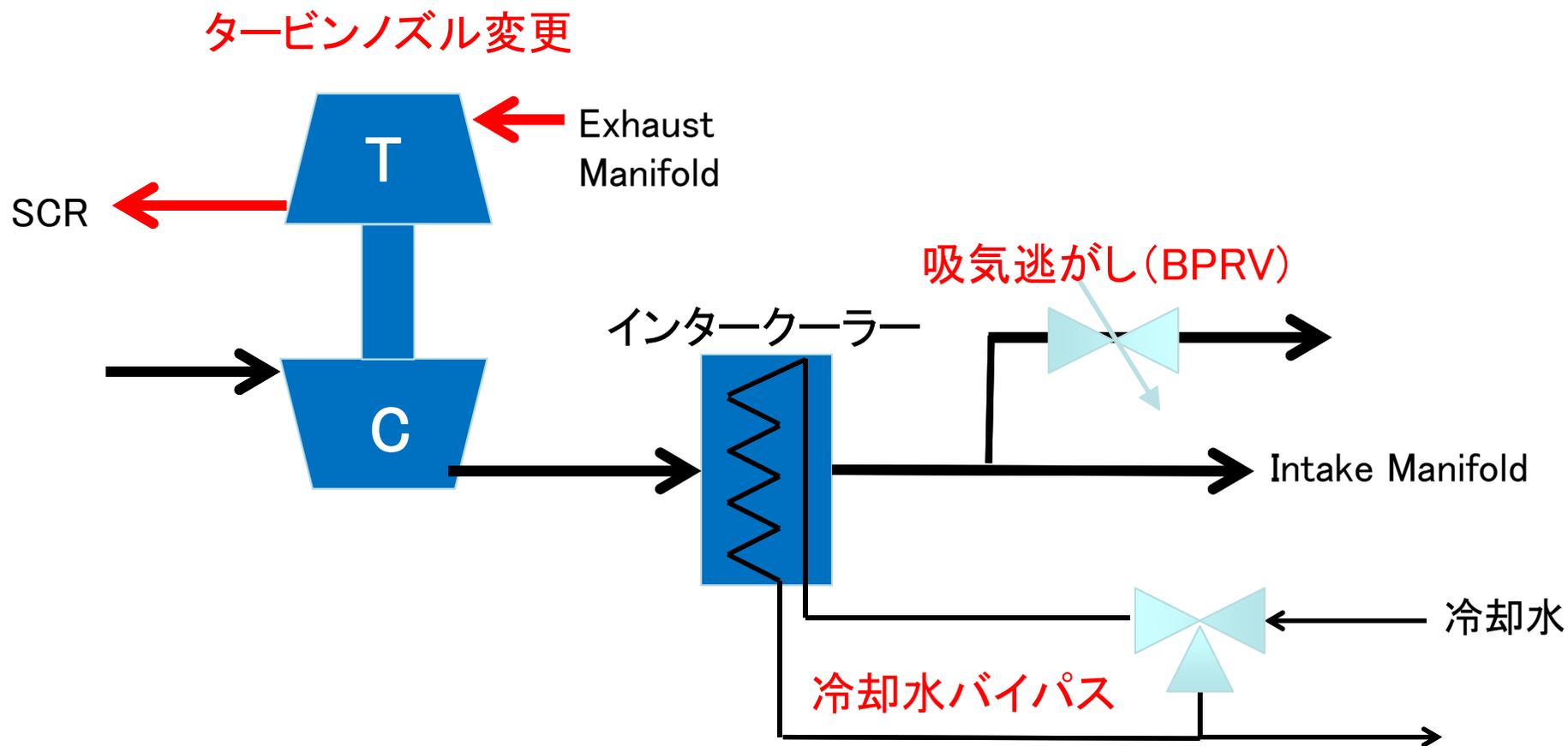
耐久試験の実施

- 1) 最大100時間運転によるパラメータスタディー;  
排気ガス温度、還元剤濃度の変更
- 2) 1)に基づくクリティカル条件での評価(1000時間運転)

# 供試燃料

項目	単位	0.1%硫黄MDO	0.5%硫黄MDO
密度(15°C)	g/cm <sup>3</sup>	0.8598	0.8773
動粘度(50°C)	mm <sup>2</sup> /s	2.037	2.754
硫黄分	mass%	0.10	0.50
水分	vol%	0.01	0.01
灰分	mass%	0.001	0.001
残留炭素分	mass%	≤0.01	0.01
引火点(PM)	°C	62.0	70.0
流動点	°C	-10.0	-2.5
窒素分	mass%	<0.01	0.01
総発熱量	MJ/kg	45.38	44.97
セタン指数(新)	-	42.0	41.4
セタン指数(旧)	-	44	44

# 試験装置(排気ガス温度コントロール方法)

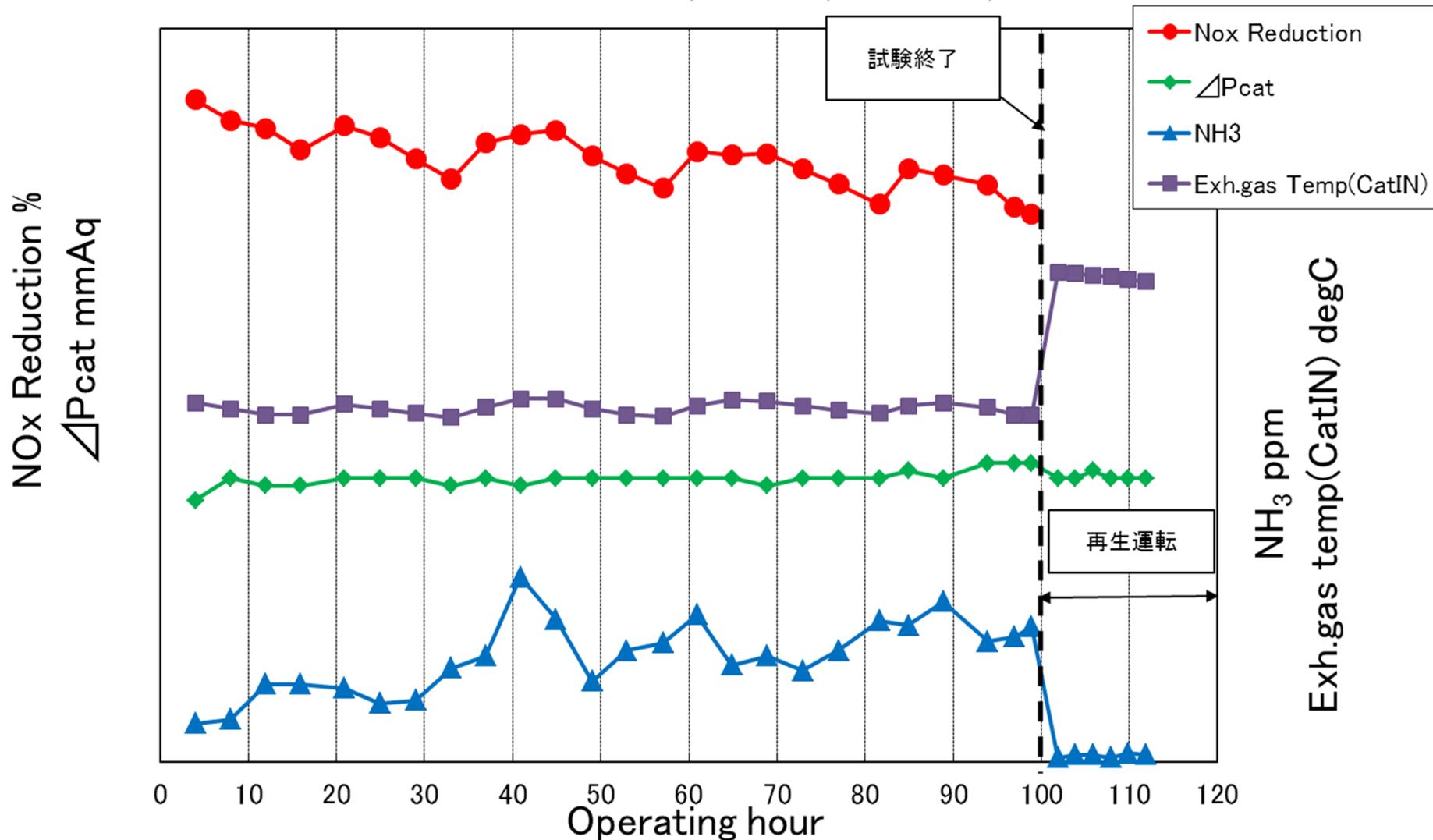


# 試験水準（燃料硫黄分、排気ガス温度、尿素水噴射量）

試験No.	燃料	燃料硫黄分	触媒層入口温度	NH <sub>3</sub> /Nox比	機関負荷
1	マレーシア軽油	0.04%	246°C	0.9	75%
2	マレーシア軽油	0.04%	246	1.5	75%
3	MDO(0.1%S)	0.1%	246	0.9	75%
4	MDO(0.1%S)	0.1%	256	0.9	75%
5	MDO(0.1%S)	0.1%	266	0.9	75%
6	MDO(0.1%S)	0.1%	273	0.9	75%
6(再)	MDO(0.1%S)	0.1%	276	0.9	75%
7	MDO(0.1%S)	0.1%	285	0.9	75%
8	MDO(0.1%S)	0.1%	300	0.9	75%
9	MDO(0.5%S)	0.5%	299	0.9	75%
10	MDO(0.5%S)	0.5%	317	0.9	75%
11	MDO(0.5%S)	0.5%	289	0.5	75%
12	MDO(0.5%S)	0.5%	267	0.5	75%
13(再生)	MDO(0.1%S)	0.1%	271°C	0.9	D2サイクル

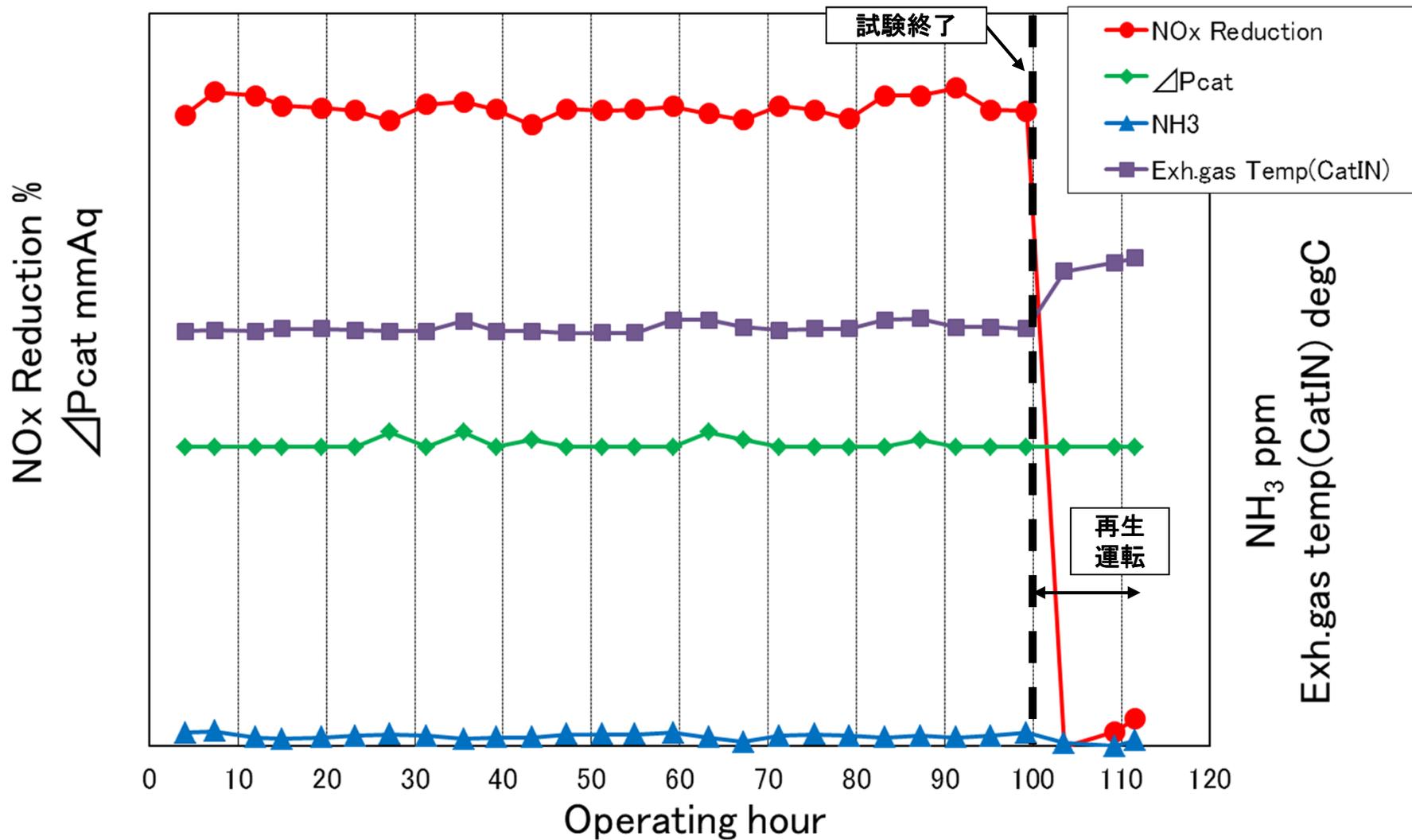
# トレンドグラフ (判定NGの例)

Condition 3: Tave=246°C, S=0.1%, ANR0.9, 75%Load

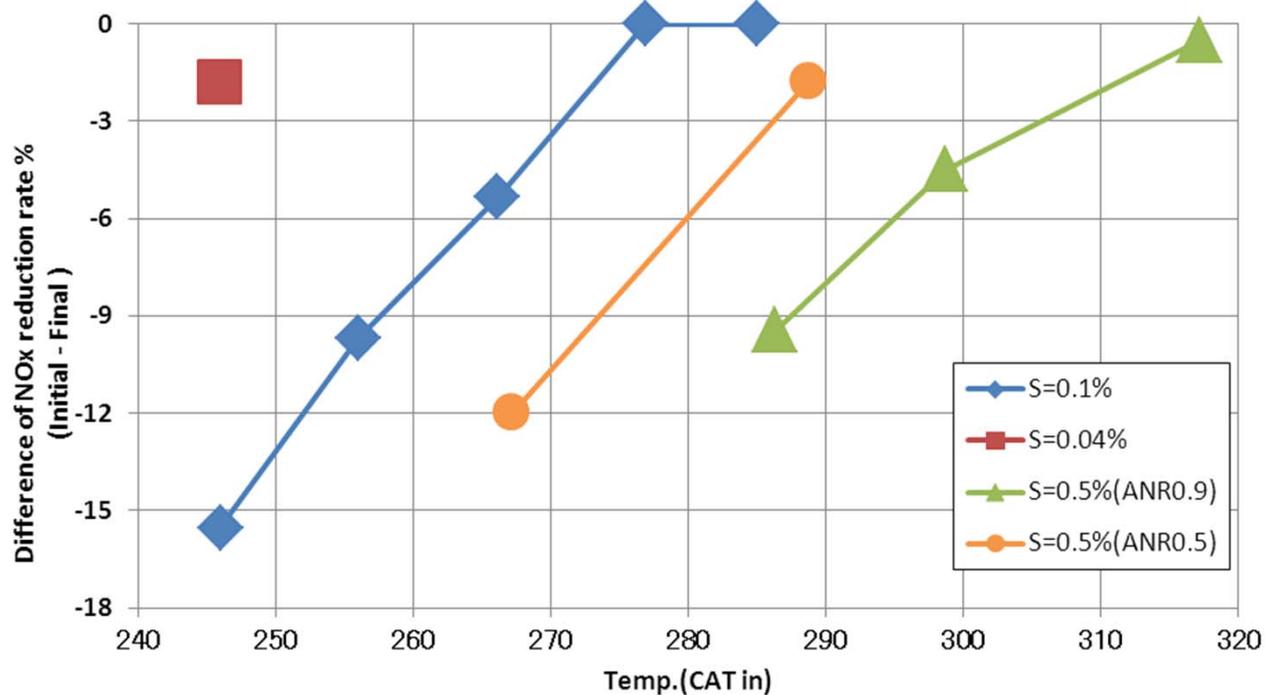


# トレンドグラフ (判定OKの例)

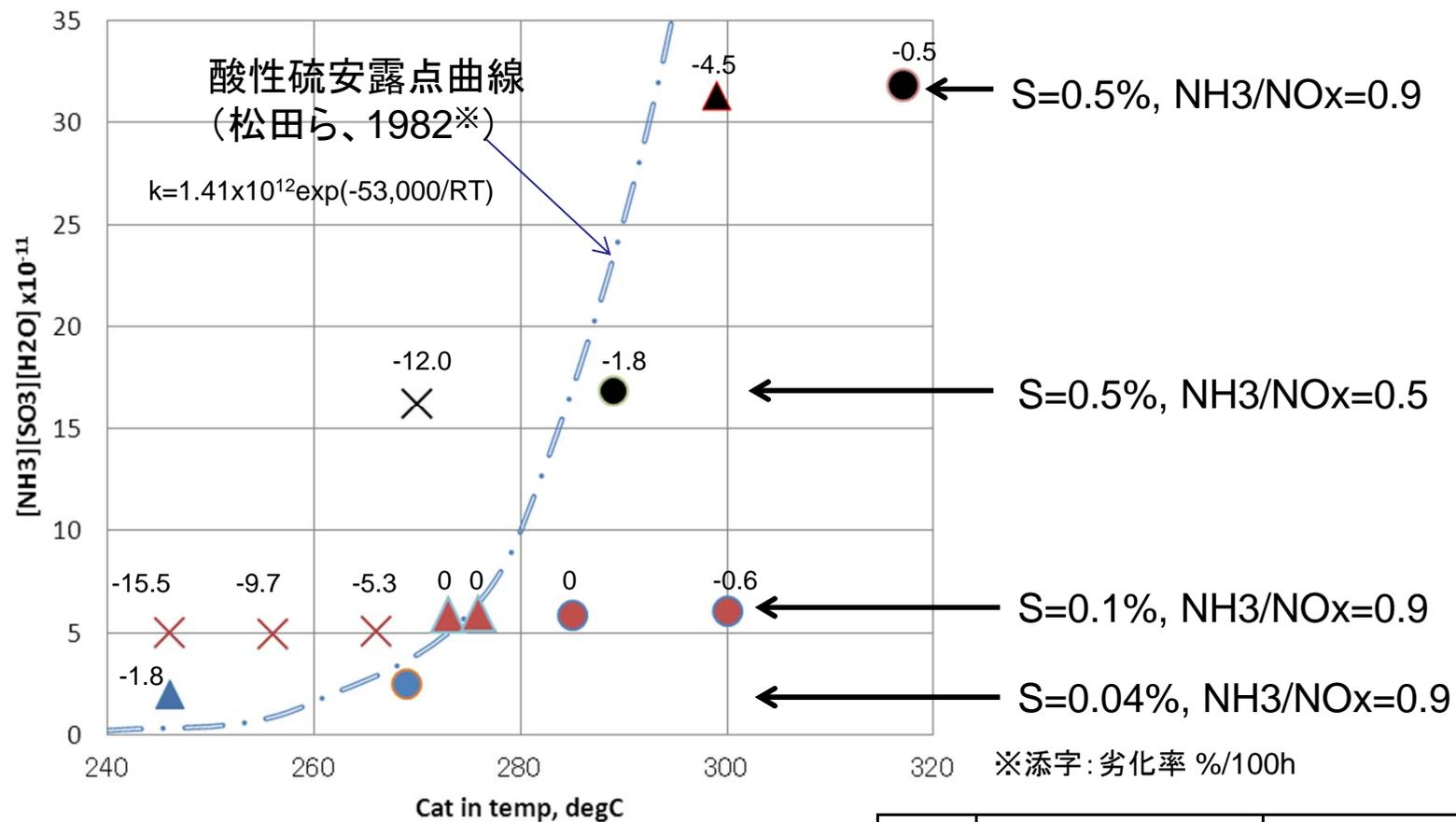
Condition 7: Tave=285°C, S=0.1%, ANR=0.9, 75%Load



## 100時間後のNOx浄化率低下量



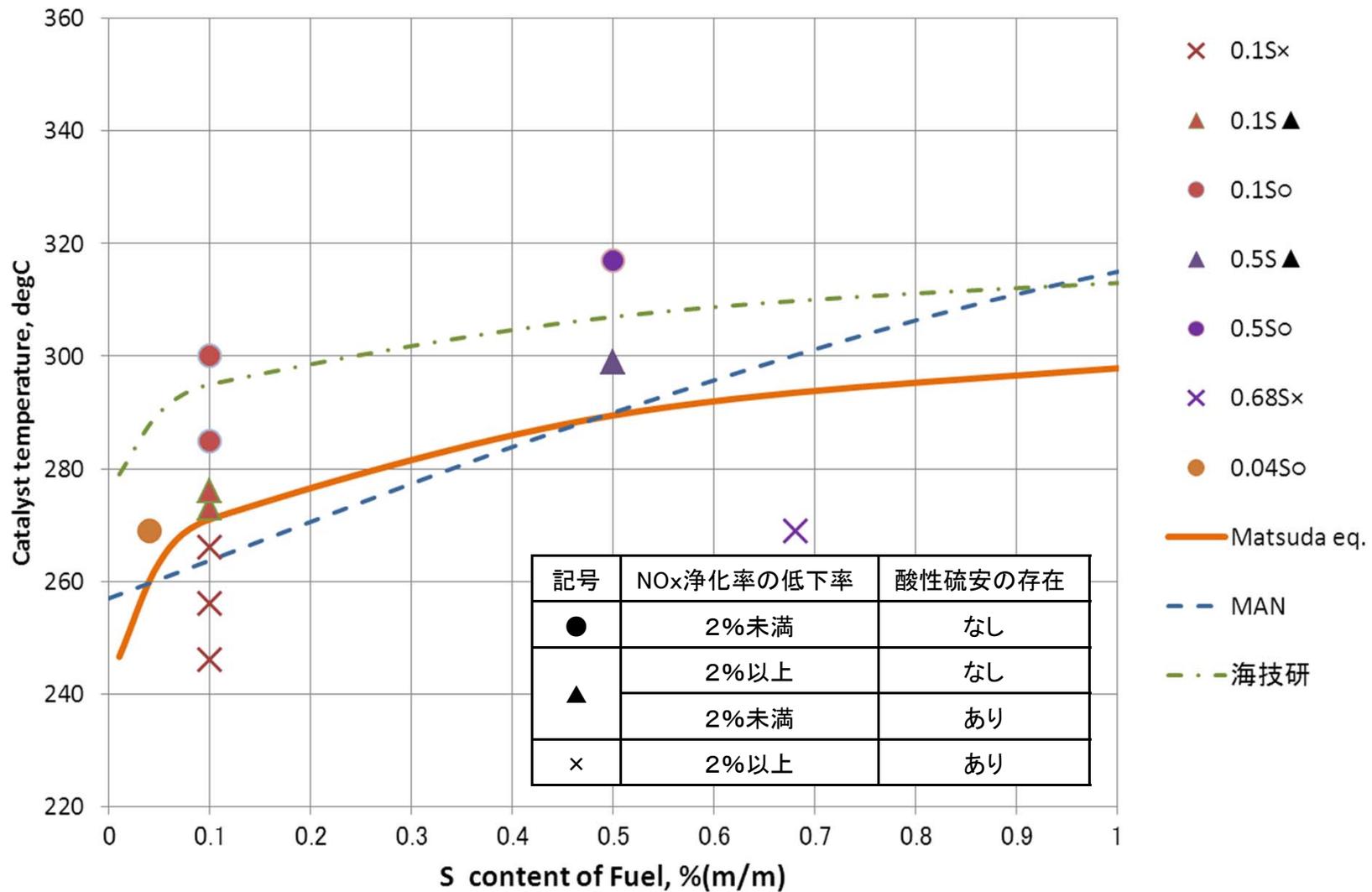
# パラメータ試験結果(酸性硫安劣化判定結果)



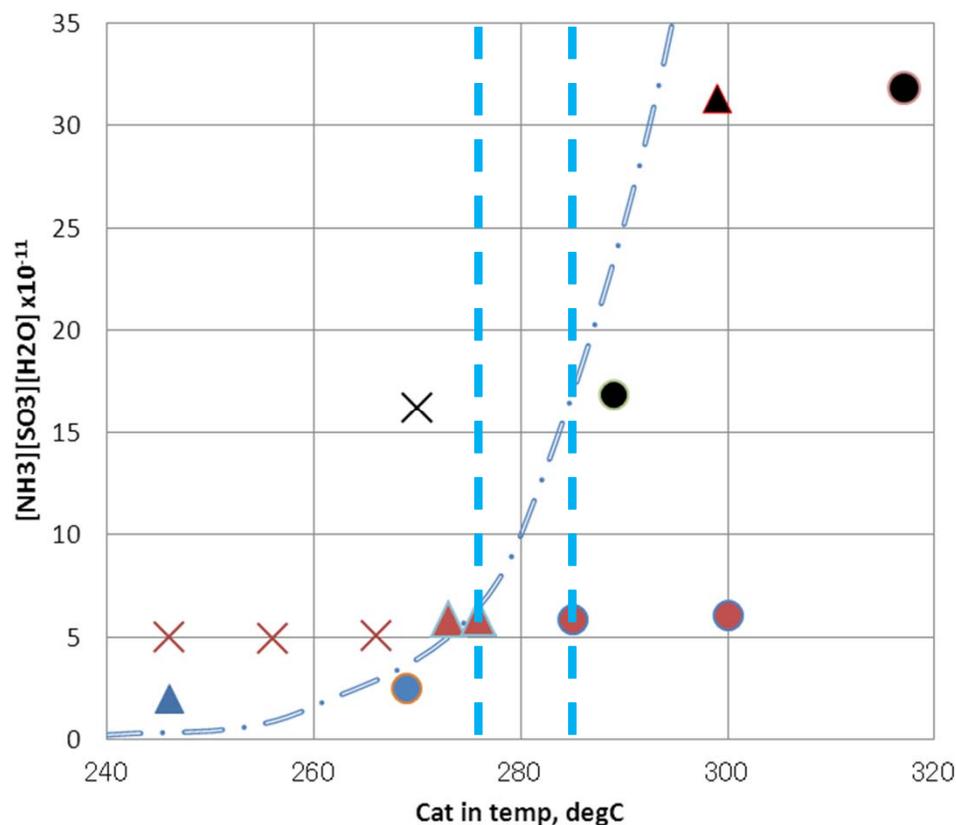
※出典: Matsuda et. al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res, 1982, 27, p.48

記号	NO <sub>x</sub> 浄化率の低下率	酸性硫安の存在
●	2%未満	なし
▲	2%以上	なし
	2%未満	あり
×	2%以上	あり

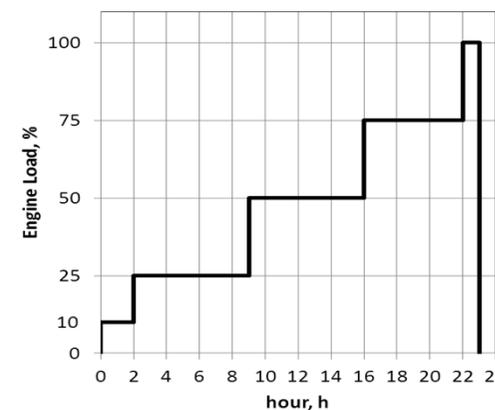
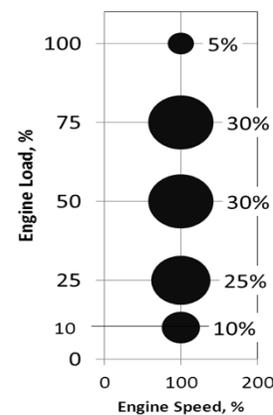
# 最低運転温度、文献データとの比較



# 耐久試験条件と結果



運転時間: 1000時間  
 運転モード: D2サイクル  
 供試燃料: 0.1%硫黄MDO  
 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>比: 0.9



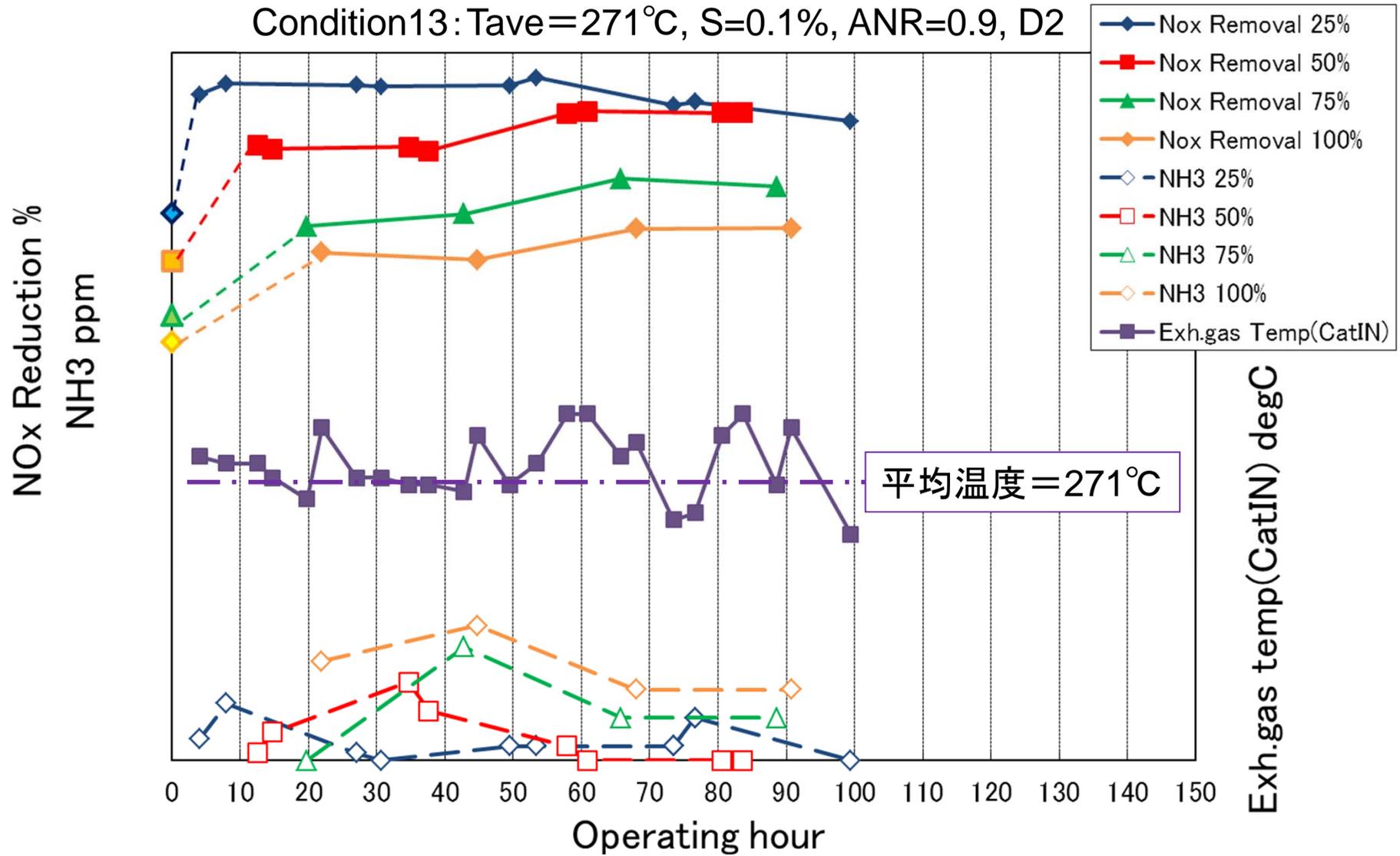
パラメータスタディーの結果から、**硫黄分0.1%燃料**でのクリティカル条件として、**触媒入口排気ガス温度=275~285°C**の機関条件にて、**1055時間の耐久試験**を実施した結果、**NO<sub>x</sub>浄化率の低下は見られなかった。**

## 硫黄分0.1%含有燃料による再生

条件12(276°C/0.5%硫黄MDO/ANR=0.5)での劣化運転を行った後、燃料を切り替え、下記条件にて再生運転を実施した。

運転	燃料	触媒入口 排気ガス温度	NH <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub> 比	機関負荷
再生運転前	0.5%硫黄MDO	276°C	0.5	75%一定
再生運転	0.1%硫黄MDO	271°C	0.9	D2サイクル

# 触媒再生試験結果(100時間運転)



### 3. まとめ

### 3. まとめ

#### ●酸性硫安劣化速度に対する触媒種の影響

- ① 酸性硫安析出条件内での劣化速度は、触媒種に依存する。但し、酸性硫安の析出条件は触媒種には依存せず、温度と燃料硫黄分によって決まる。
- ② 劣化量においては、酸性硫安とスート付着量との相関が認められる。

#### ●酸性硫安生成条件の明確化および再生方法の開発

- ① 酸性硫安の生成条件について、実機試験から、Matsudaらの式を適用するのが妥当であることが分かった。  
酸性硫安生成温度(熱力学的平衡温度)  
⇒硫黄分:0.1%・・・271°C、0.5%・・・287°C
- ② 酸性硫安により劣化した触媒は、硫黄分0.1%燃料、排気ガス温度271°Cの運転により再生が可能であることが分かった。

本研究により、酸性硫安の生成に関する燃料中の硫黄濃度と排気ガス限界温度との関係が明確となり、今後のSCRの設計に関する指針が得られた。



本研究開発は、ヤンマー株式会社、一般財団法人日本海事協会との共同研究体制により実施すると共に、同協会の「業界要望による共同研究スキーム」による支援を受けて実施しました。

ご清聴ありがとうございました。

**YANMAR**