

日本海事協会殿とヤンマーとの共同研究

# 「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

2012年4月30日

ヤンマー(株)

特機エンジン事業本部・開発部

**YANMAR**

# 目次

1. 事業の目的等
  - 1.1 事業の目的
  - 1.2 事業の目標
  - 1.3 事業の内容
2. 事業の内容と成果
  - 2.1 供試機関と試験条件の選定
  - 2.2 供試触媒の選定(要素試験結果)
  - 2.3 定常モード評価(触媒種・排気ガス温度・燃料種変更)
  - 2.4 耐久モード評価
    - 2.4.1 触媒種変更試験
    - 2.4.2 触媒種変更試験結果に対する考察
    - 2.4.3 燃料種変更試験
    - 2.4.4 燃料種変更試験結果に対する考察
3. まとめ
4. 今後の予定

# 1.1 事業の目的

## ●IMO3次規制

- ・IMO1次規制対比でNO<sub>x</sub>80%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。  
⇒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。
- ・低温活性の高い触媒；酸性硫安等による触媒劣化懸念あり  
⇒触媒劣化に対する耐力（寿命）の見極めが最重要課題

## ●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。

## 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の実現に役立たせるために、  
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

## 1.3 事業の内容

(1) 供試機関と試験条件の選定



(2) 供試触媒の選定(要素試験)



(3) 定常モード評価



(4) 耐久モード評価

## 1.3 事業の内容

### (1) 供試機関と試験条件の選定

供試機関とSCR触媒反応器諸元、機関運転モードと試験条件(排気ガス温度、燃料種)の検討について、まず行う。

耐久モード試験は実用的な運転を考慮し、IMOのD2サイクルにて行い、各負荷の運転時間をウェイトングファクターで割振ることとする。

排気ガス温度については、燃料の硫黄分濃度に対し、酸性硫安生成を回避するSCR入口最低必要排気ガス温度の関係から設定する。また、負荷に対する排気ガス温度の傾向が一定となるように過給機スペックの検討を行う。供試燃料については、2015年からのE.C.A.の規制値である0.1%硫黄分に対し、十分な高硫黄含有燃料であること(触媒劣化に対して厳しい条件)が選定の目安となる。

### (2) 供試触媒の選定(要素試験)

温度特性の異なる3種類の触媒を供試することとし、実機の排気ガス成分を模擬したモデルガス(固定床流通式反応装置)を使った要素試験を行うことにより、単体での特性を掴んでおく。

## 1.3 事業の内容

### (3) 定常モード評価

(4)の耐久試験を開始する前に、触媒種、排気ガス温度、燃料種によるNO<sub>x</sub>浄化性能への影響度合いを把握しておく必要がある。そこで、実機による定常運転を行い、(初期)NO<sub>x</sub>浄化率を調査する。

### (4) 耐久モード評価

(2)で選定した温度特性の異なる3種類の触媒について、(1)で選定した高硫黄含有燃料、排気ガス温度を条件とした耐久運転を行い、NO<sub>x</sub>浄化率を実機評価する。耐久試験後は触媒を回収して、断面観察、触媒中の炭素・硫黄付着量の定量化等、詳細分析を行う。

また、燃料種を低硫黄含有燃料(硫黄分<0.1%)に変更し、同様の耐久運転を行い、NO<sub>x</sub>浄化率を実機評価する。

# 供試機関とSCR触媒反応器

## 供試機関: 6EY18AL形



実験場所: マレーシアコタキナバルR&Dセンター(YKRC)

## SCR反応器



(スートブロウ  
装備)

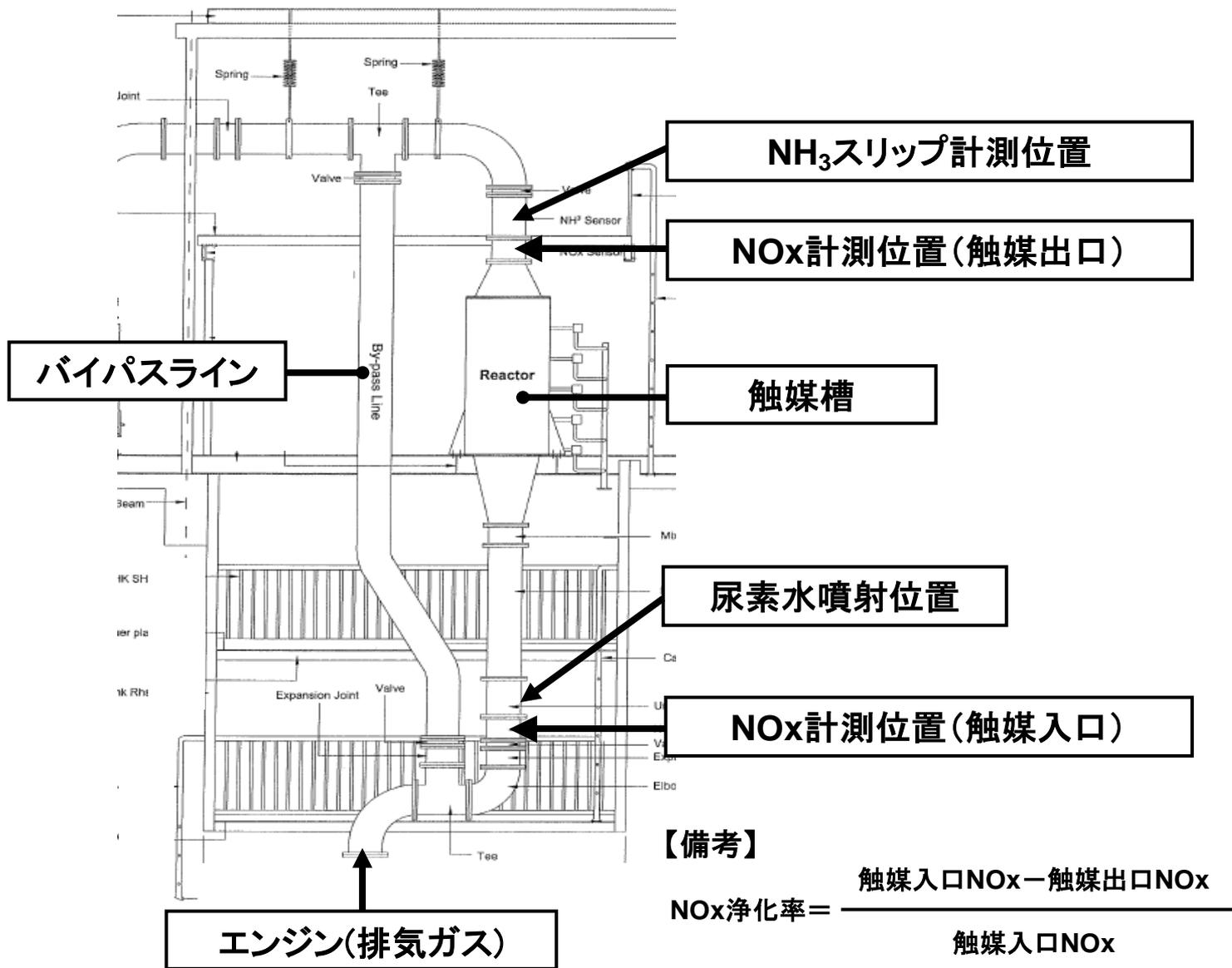
5層

150mm  
(触媒高さ)

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

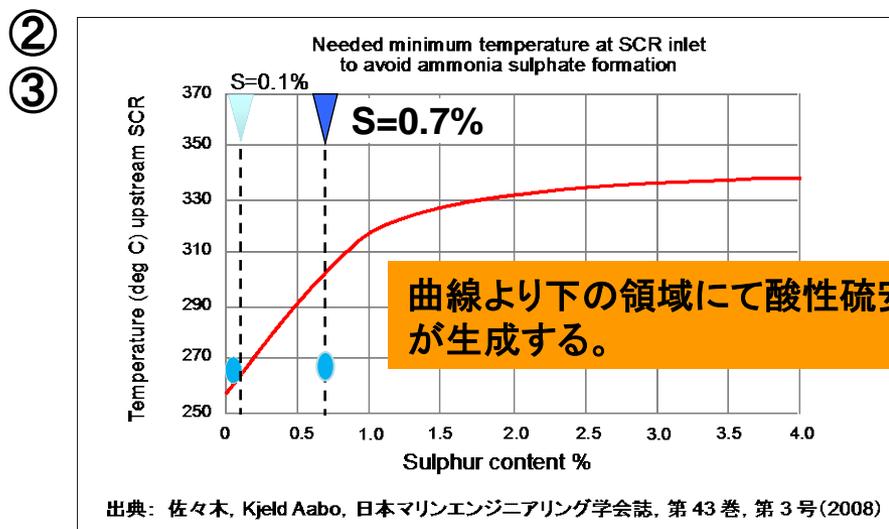
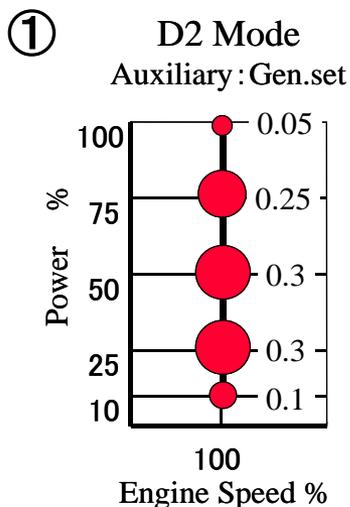
触媒種	V系
SV値(h <sup>-1</sup> )	11,000
触媒保持部	カセット式
スートブロウ	各段装備
尿素水噴射装置	エアアシスト式

# 試験装置の全体レイアウト



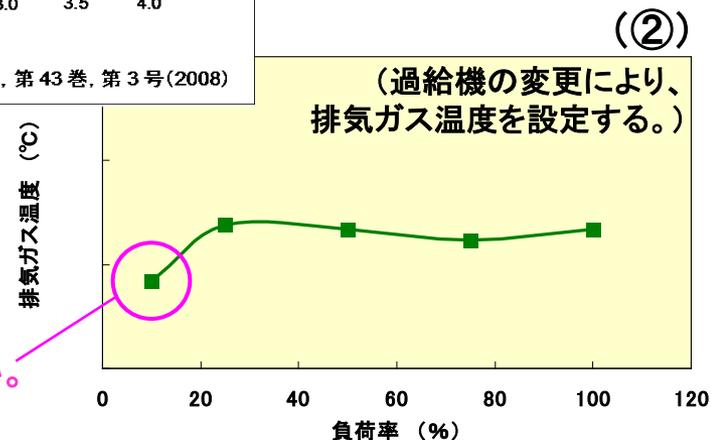
# 耐久モード試験条件

- ① 23時間／1サイクルとし、IMO(船用)補機D2モードのウェ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、SCR入口最低必要排気ガス温度となる260~270°C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入口最低必要排ガス温度：290~310°C)



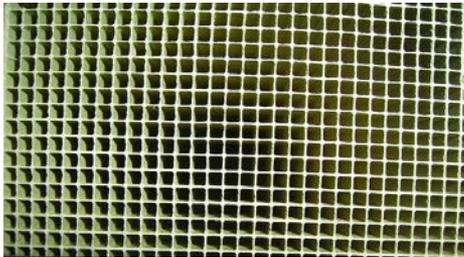
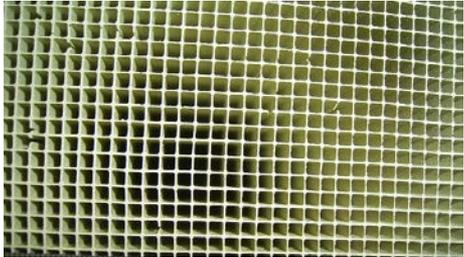
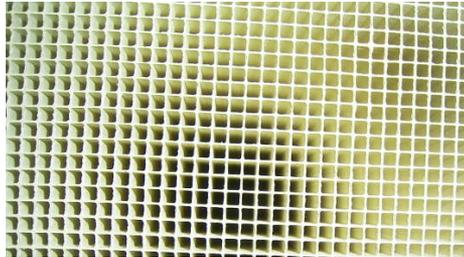
Rate	W.F.	時間割振り	プログラム
%	%	hr	hr
10	10	2.4	2.0
25	30	7.2	7.0
50	30	7.2	7.0
75	25	6.0	6.0
100	5	1.2	1.0
Sum			23

\*...尿素水噴射を行なわない。



## 2.2 供試触媒の選定

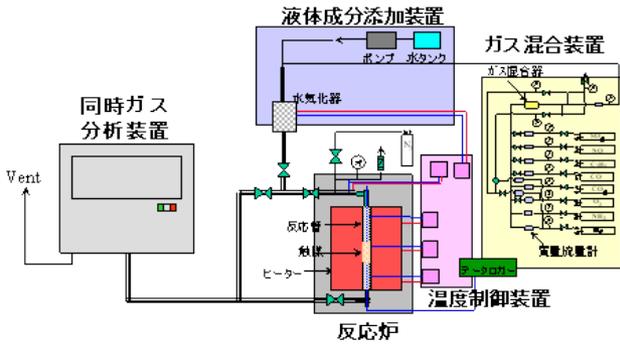
- ・温度仕様の異なる触媒; 3種類
- ・セル密度; 全て同一

	1	2	3
触媒タイプ°	低温型	中温型	高温型
外観			

# 供試触媒の初期NOx浄化率(要素試験結果)

(SV=20,000h<sup>-1</sup>、ANR=0.9)

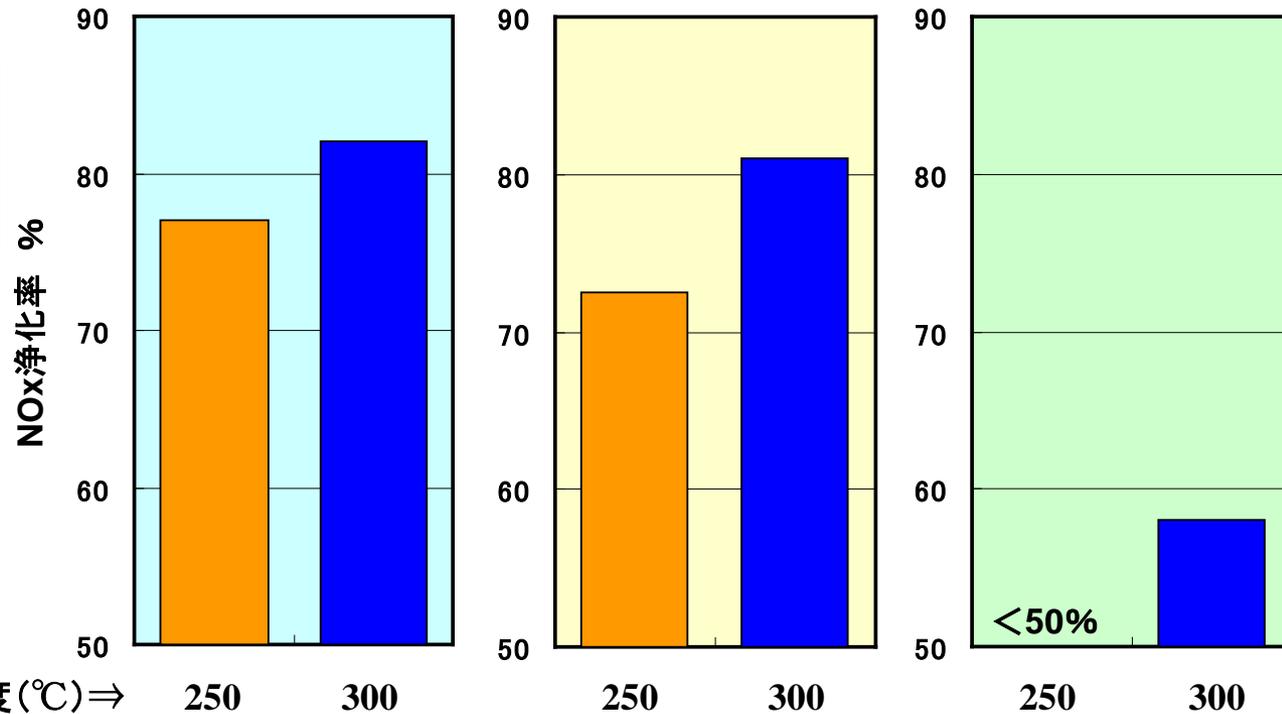
## 固定床流通式反応装置を用いて計測



低温型触媒

中温型触媒

高温型触媒



初期NOx浄化率： 低温型 > 中温型 > 高温型

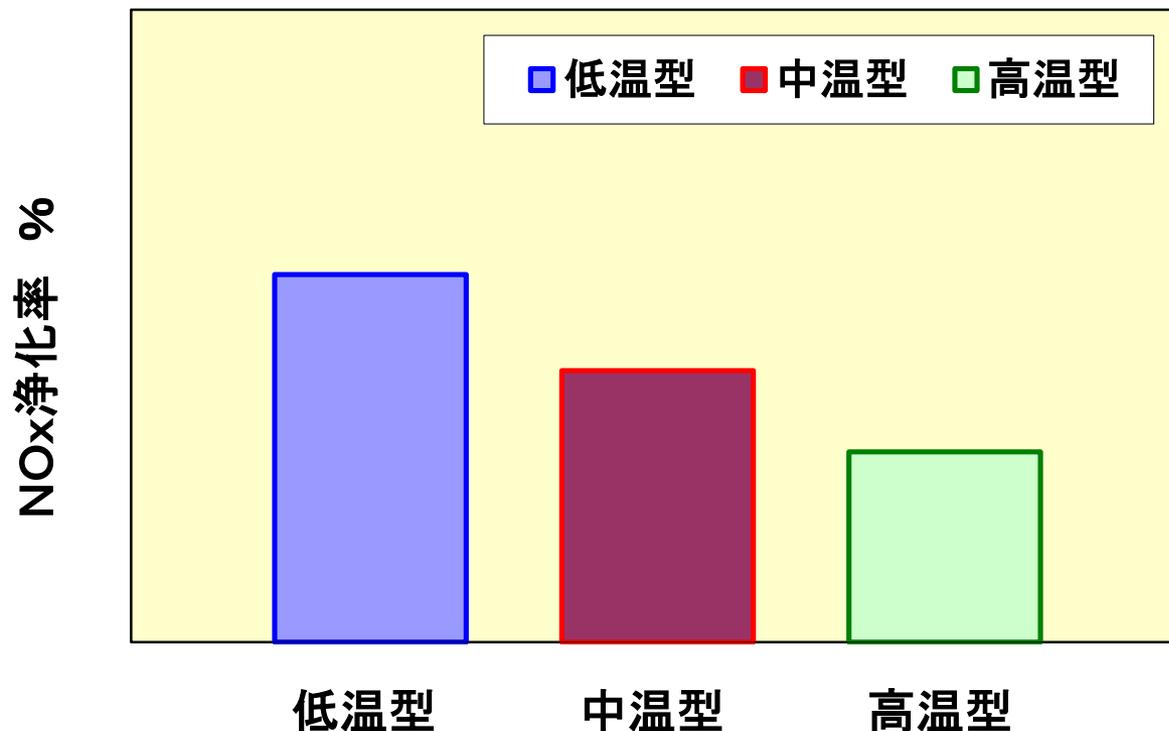
# 実機による触媒種変更

負荷率:100%

排気温度:270°C(SCR反応器入口)

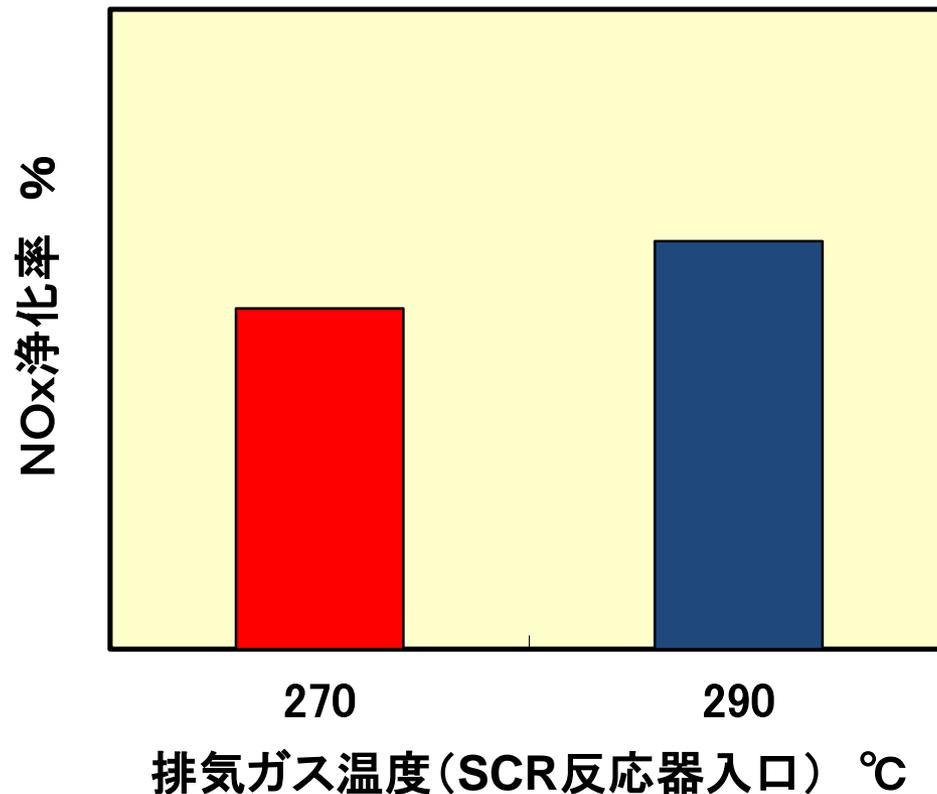
供試燃料:A重油( $s \approx 0.7\%$ )

触媒セル密度:全て同一



- ・NOx浄化率の順列:低温型>中温型>高温型
- ・要素試験結果と同一傾向

# 実機による排気ガス温度(SCR反応器入口)変更



負荷率:100%  
供試触媒:中温型  
供試燃料:マレーシア軽油  
(s=0.04%)

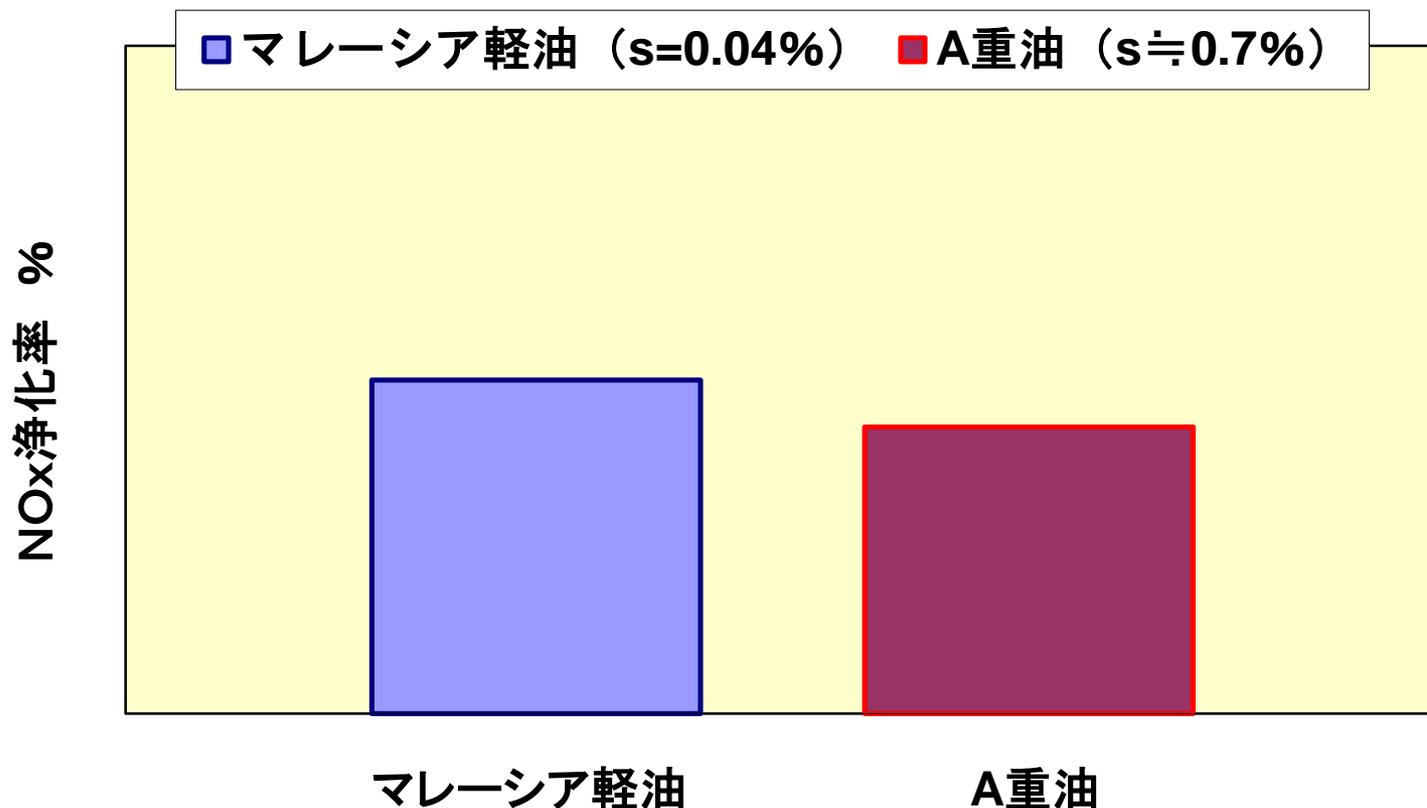
- ・高排気ガス温度(290°C)の方がNOx浄化率が高い。  
(触媒活性に対し、一般的傾向)
- ・要素試験結果とも同一の傾向

# 実機による燃料種(硫黄分)変更

負荷率:100%

排気温度:270°C(SCR反応器入口)

供試触媒:中温型

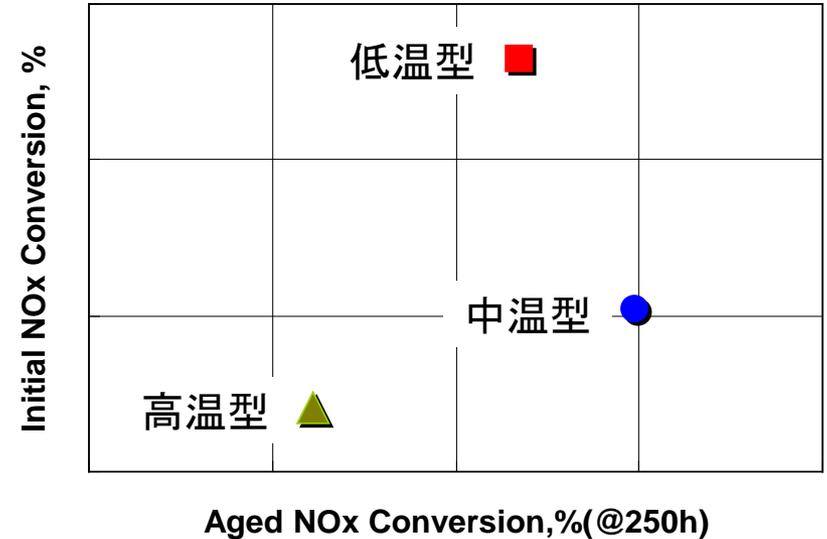
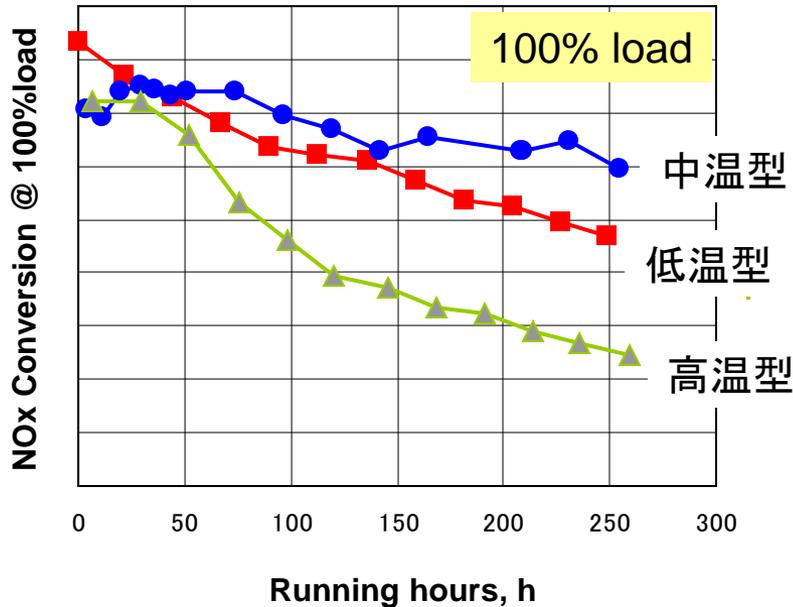


・低硫黄燃料の方がNOx浄化率が高い。  
(他の負荷も同様)

## 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%...

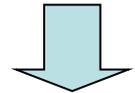


・NOx浄化特性の劣化量は、触媒種に依存。

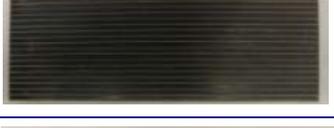
⇒中温型 < 低温型 < 高温型

・初期活性と劣化量の間には、トレードオフの関係は無い。

(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

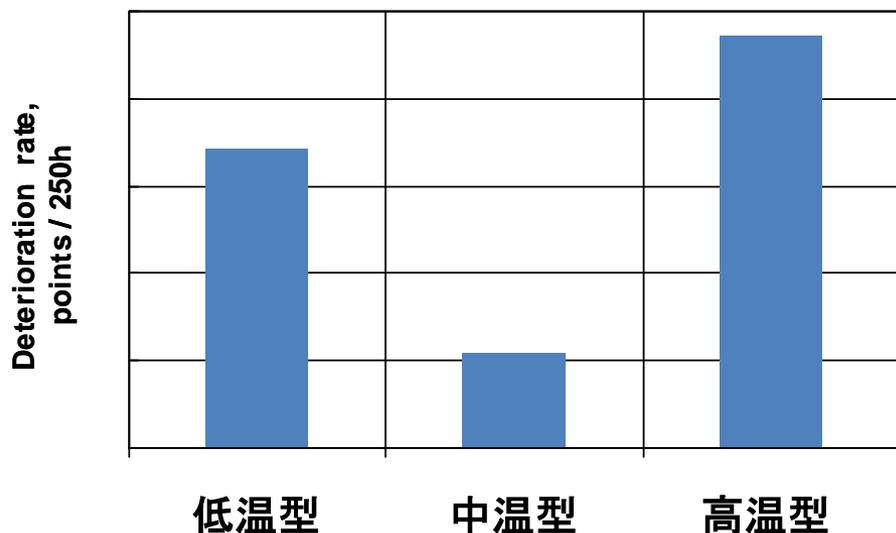
	本研究 T≒270°C Fuel:A重油(S≒0.7%) 250h			(SCMD-PJ) 比較)日船工耐久 T≒360°C Fuel: A重油(S ≒ 0.7%) 1000h
触媒種	中温型	低温型	高温型	中温型
Layer #1				
Layer #2				
Layer #3				
Layer #4				
Layer #5				

⇒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)。

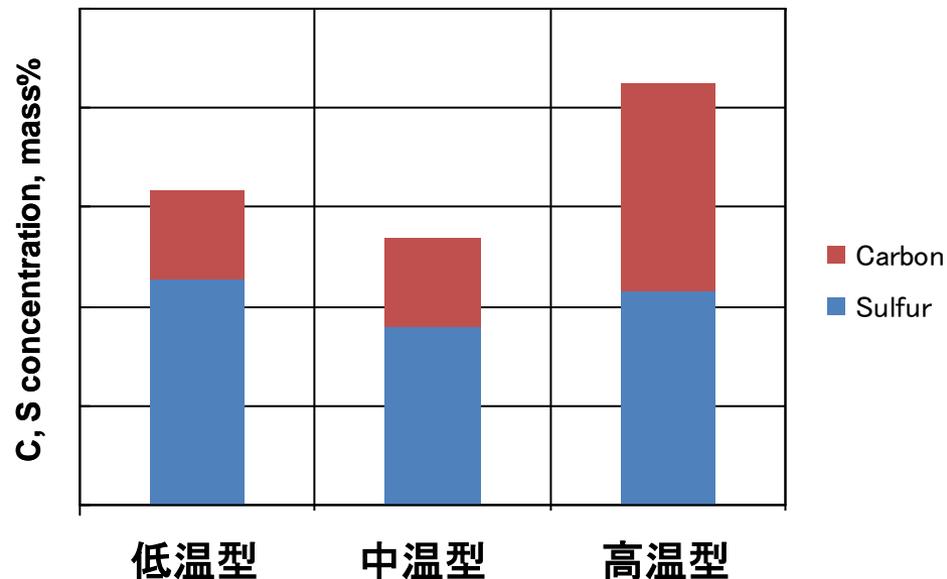
(SCMD-PJ:スーパークリーンマリンディーゼルプロジェクト)

# 劣化量と付着物濃度の相関

劣化量(100%負荷)



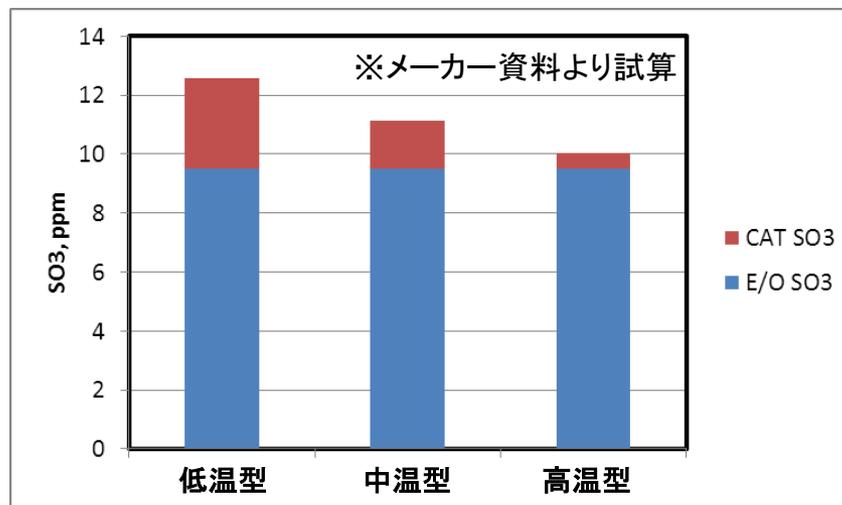
炭素分と硫黄分の総和(全層平均)



・劣化量と炭素＋硫黄付着量の序列が一致

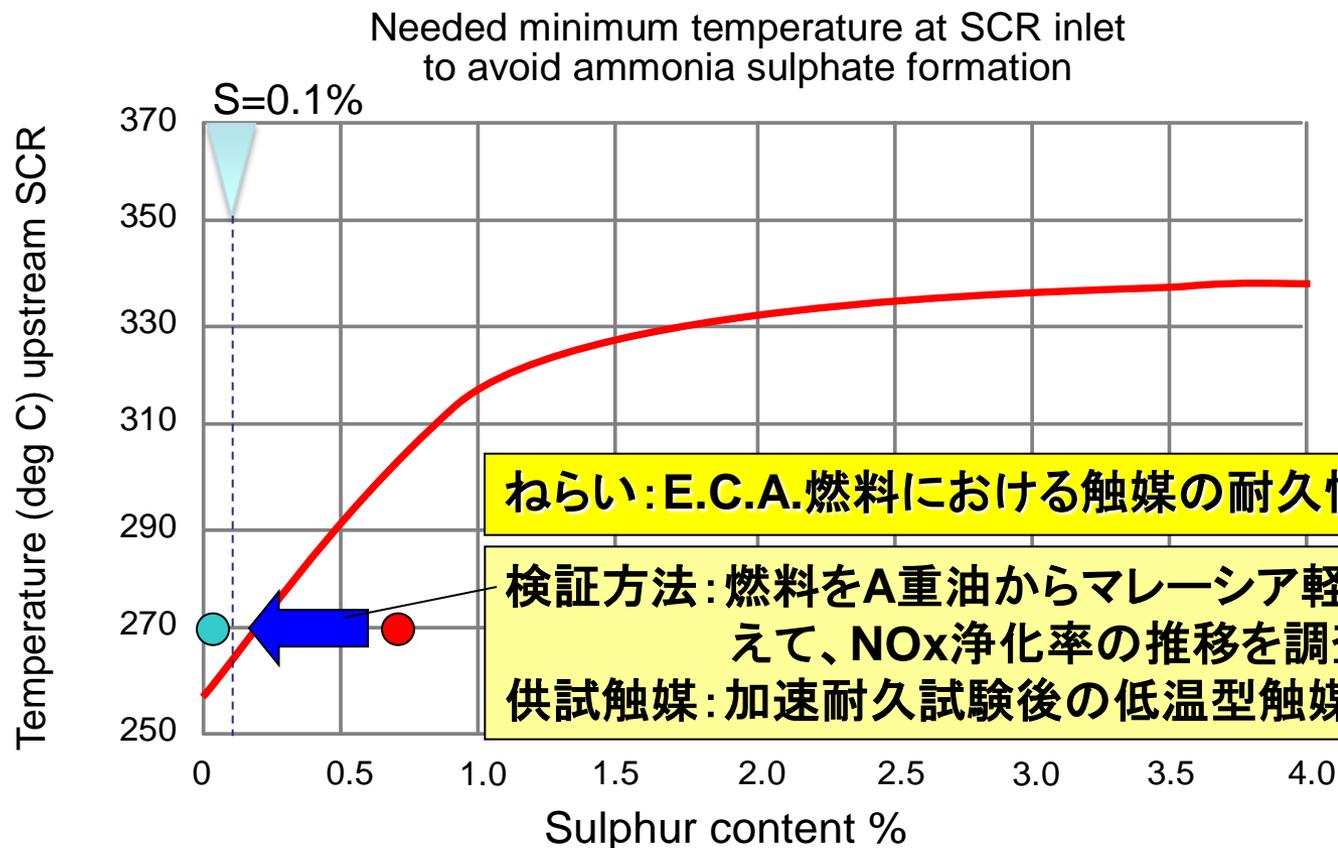
## 2.4.2 触媒種変更試験結果に対する考察(推定)

- 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、低温型,中温型,高温型のいずれも小さい。
- 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。



- 触媒タイプでは,酸性硫安の生成速度(触媒劣化速度)が決まらない。
- 酸性硫安析出、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

# 燃料種変更試験要領



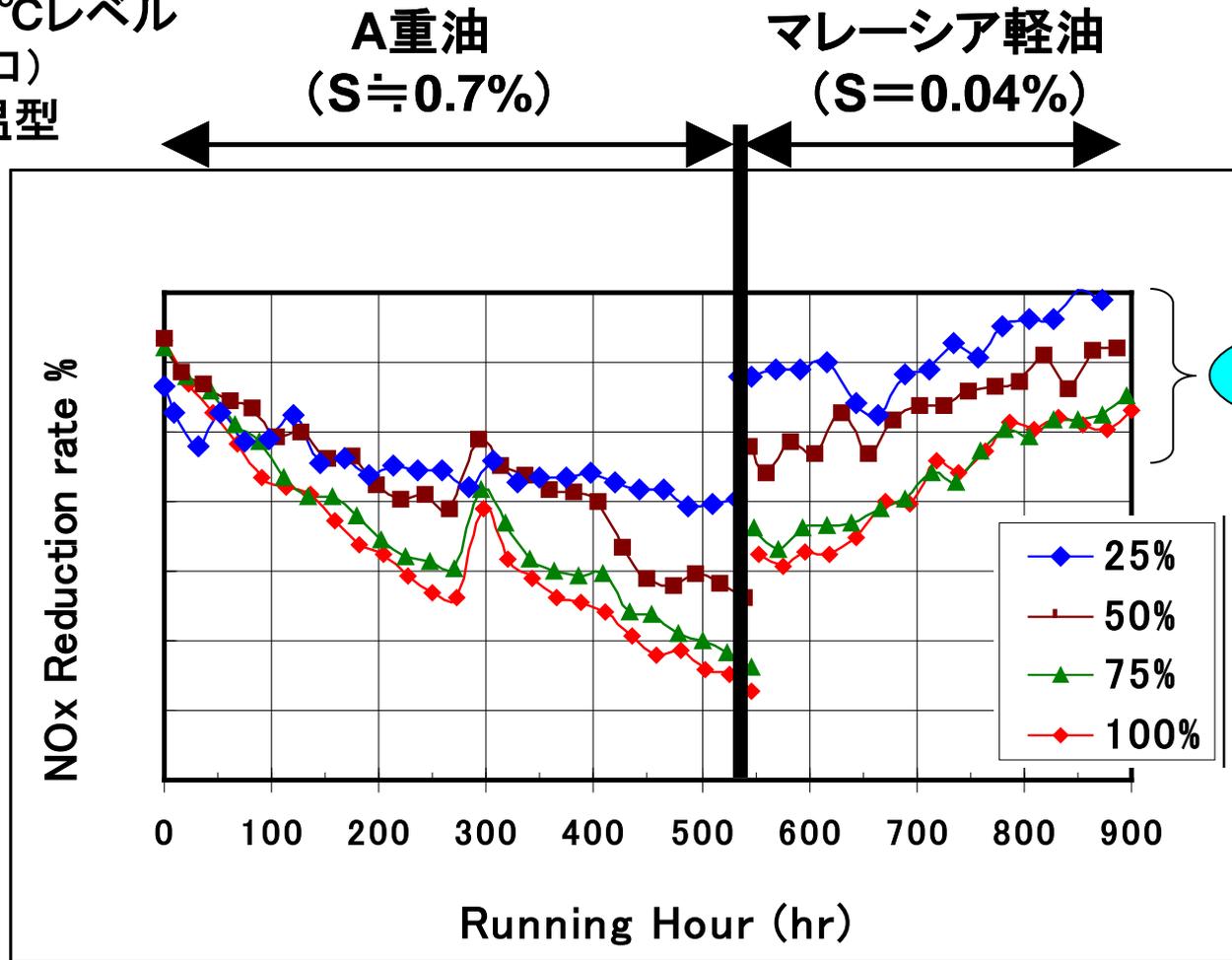
ねらい: E.C.A.燃料における触媒の耐久性の明確化

検証方法: 燃料をA重油からマレーシア軽油に切り替えて、NOx浄化率の推移を調査  
供試触媒: 加速耐久試験後の低温型触媒

出典: 佐々木, Kjeld Aabo, 日本マリンエンジニアリング学会誌, 第43巻, 第3号(2008)

# 燃料種変更による再生試験結果

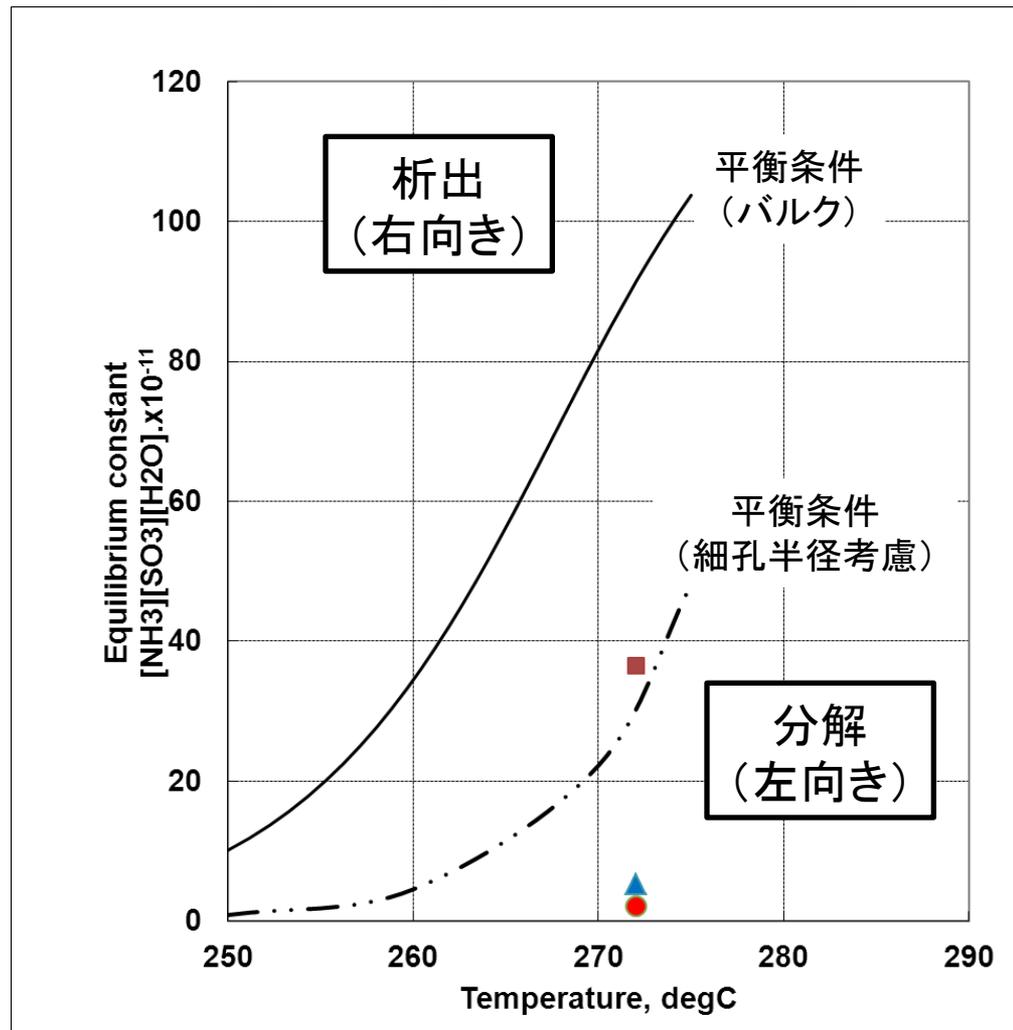
排気温度: 270°Cレベル  
(SCR反応器入口)  
供試触媒: 低温型



➤ 低硫黄軽油に切り替えた直後からNOx浄化率は急増し、その後、緩やかに回復して、初期活性とほぼ同レベルまで戻った。

# 燃料硫黄分と酸性硫安の生成について

## 酸性硫安の生成・分解について



$\text{NH}_3, \text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}$ の濃度の積が酸性硫安の平衡条件を超えると、析出が起こる。

燃料種	燃料S分	$[\text{NH}_3][\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]$	
A重油	0.7%	$37 \times 10^{-11}$	析出
マレーシア軽油	0.04%	$5 \times 10^{-11}$	分解
ECA	0.1%	$2 \times 10^{-11}$	(分解)

0.7%Sと比較して、0.04%Sは実用的には0.1%Sと同等であり、270°Cの排気ガス温度において、0.1%S燃料を用いても、酸性硫安は生成しないものと推定される。

## 3. まとめ

排気ガス温度270°C、硫黄分約0.7%A重油、0.04%軽油の試験条件で、触媒3種類について、IMO\_D2モードによる実機耐久試験を実施した結果、以下の知見を得た。

### 1) 劣化形態について

- ① 酸性硫安析出とスート付着が全層にわたって進行。
- ② これに伴い、細孔閉塞やガス拡散の低下が生じ、活性低下を引き起こす。

### 2) 劣化量について

- ① 触媒種の影響：中温型<低温型<高温型
- ② 触媒種による酸性硫安析出量の違いは少ない(エンジン出口のSO<sub>3</sub>濃度に、ほぼ依存していると推定される)。
- ③ スート堆積量は、中温型≒低温型≪高温型。高温材のスート付着量が多い理由については、不明確(幾何学的な表面粗度等が影響している可能性あり)

## 3. まとめ

排気ガス温度270℃、硫黄分約0.7%A重油、0.04%軽油の試験条件で、触媒3種類について、IMO\_D2モードによる実機耐久試験を実施した結果、以下の知見を得た。

### 3) 事業目標に対するまとめ

#### ●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

- 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。

#### ●E.C.A.燃料における触媒の耐久性(使用限界)の明確化

- ③ 硫黄分0.04%燃料において、酸性硫安により一旦劣化した触媒が、排気ガス温度270℃にて再生することを確認した。
- ④ 酸性硫安の平衡条件試算結果により、硫黄分0.1%燃料においても、排気ガス温度270℃にて再生するものと推定された。

## 4. 今後の予定

- (1) 硫黄分0.1%燃料において、排気ガス温度270°C、D2モード運転での再生効果について、実証を行う。
- (2) 継続してE.C.A.燃料における触媒の使用限界を明確にするために、最大硫黄分の0.1%燃料にて、酸性硫安の析出限界排気ガス温度レベルを調査する。
- (3) 一般海域における燃料として、最大硫黄分の0.5%燃料も供試し、酸性硫安の析出限界排気ガス温度レベルを調査する。

以上

**YANMAR**