

高硫黄濃度燃料対応ディーゼル排ガスの高度処理技術

Advanced Cleanup Technology of Exhaust Gas from High Sulfur Content Oil-Fueled Diesel Engine

瀬戸口 稔彦 小田 裕司 杉山 友章
野地 勝己 川村 亘 吉田 史朗



省エネルギー、環境保全の観点から、エネルギー・環境関連の技術開発がなされてきている。ディーゼルエンジンは低コスト、高効率な内燃機関であるという特長を有する一方で、排ガス中に含まれる窒素酸化物（NO_x）、粒子状物質（パティキュレート、PM）などの排出物が比較的多く、近年国内外において排ガス規制が段階的に強化されてきている。本研究では、触媒技術をベースに開発したディーゼル排ガス処理の中でも、特に困難といわれる硫黄（S）分を多量に含むA重油あるいはC重油を燃料に用いるディーゼル排ガスにも対応可能な脱硝、脱じんシステムについて紹介する。

1. はじめに

コンパクト、高効率、低コストなどのメリットをいかして、分散電源市場の拡大に伴い、200～2000 kWの発電用エンジンの市場は拡大しているが、環境規制の強化が進み、ディーゼルエンジンにおいては排出ガス浄化が重要課題となっている。発電用ディーゼルエンジンに対する排ガス規制は、使用地域と用途によって異なるが大きく以下の3つに分類される。

(1) 国内大気汚染防止法：定置式発電機

O₂ 13%換算 NO_x < 950 ppm, ばいじん < 0.1g/m³_N

(2) 地方自治体の自主規制：定置式発電機

NO_x 規制値は150ppm程度

(3) 北米EPAオフロード排ガス規制，国内国土交通省排ガス規制：可搬式発電機

排ガス規制をクリアするための、NO_xやPMを低減する後処理装置としては、自動車用のシステムが先行しているが、貴金属系触媒が用いられており、10～50 ppm以下の極めて低い燃料中硫黄濃度を前提としている⁽¹⁾。そのためA重油、C重油等の高硫黄濃度燃料を用いる発電用ディーゼルエンジン等では使用することができない。一方で、このような高硫

黄濃度燃料を主として用いる200～2000 kWクラスのディーゼルエンジンでは、現状、燃料噴射系等のハードの制約から、エンジン本体で排ガス低減を図るには限界があり、硫黄分の存在下でも排気ガス浄化が可能な後処理装置が強く求められている。

そこで本研究では、将来の厳しい排ガス規制を意識しながら、まずは間近の対応が必要な北米EPA 3次排ガス規制クリアを目標とし、高硫黄濃度燃料を用いた場合においても安定して脱硝脱じんできる排ガス処理装置の開発を行った。

2. ディーゼル排ガス後処理装置

エンジン出口の排ガスは、図1中の丸印に示すようにNO_x、PM（ばいじん）濃度ともに2次規制をクリアするが、3次規制を上回る状況にある。本研究では、EPA 3次規制クリアを目的として脱硝率>80%、脱じん率>90%（図1中の編み掛け領域）を目標性能に設定した。今回開発した排ガス後処理システムの概念を図2に示す。ディーゼル排ガスは、まず前段の脱硝装置でNO_xを除去し、さらに後段に設置されたばいじん除去装置（ECCOフィルタ）にてPMなどのばいじんを捕集、燃焼除去することになる。本研究の結果、図1中の星印で示す性能を達成し、目標とするEPA 3次規制をクリアする技術開発に成功しており、以下にはこれらの詳細について説明する。

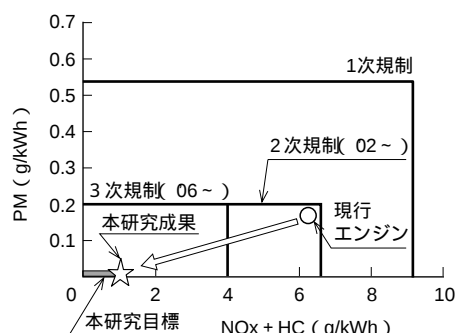


図1 米国EPA排ガス規制(500kWクラス)と本研究のねらい ディーゼル排ガスの北米EPA 3次規制をクリアする後処理技術開発の目標を本研究にて達成。

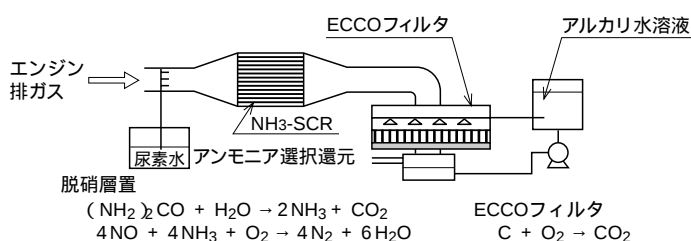


図2 当社独自高度排ガス処理装置構成 当社独自の尿素脱硝とECCOフィルタの組合せによる高硫黄燃料対応の同時脱硝脱じんシステムの構成。

2.1 脱硝装置

2.1.1 供試触媒

本研究では、当社開発品のTiO₂担体にV、Wを担持したV-W-TiO₂系脱硝触媒を使用した。本脱硝触媒は、触媒上の固体酸点により下記尿素加水分解反応[式(1)]を促進させ、かつ、V₂O₅濃度を適正化することにより下記アンモニア脱硝反応[式(2)]をも促進させて、触媒量のコンパクト化を図ったものである。脱硝触媒自体については、石炭焚き、油焚きなどの高硫黄濃度の燃料を用いた従来火力プラントに適用してきている脱硝技術の延長にあるものである⁽²⁾。本研究では、まず尿素水の噴霧、加水分解によるNH₃の生成、及び脱硝反応とのマッチングを基礎評価にて確認した後に、同時脱硝脱じん試験に適用した。

尿素加水分解反応： $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ (1)

アンモニア脱硝反応： $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (2)

2.1.2 脱硝触媒性能基礎評価

尿素水を還元剤とする基礎脱硝性能は、ガス量約30 m³N/hクラスで、NO_xだけでなく、SO₂、O₂を模擬した上で実施し、NH₃/NO_xモル比に対する脱硝率を評価した。なお、NH₃/NO_xモル比は尿素濃度をNH₃に換算した数値である。

試験温度350℃において評価した結果を図3にまとめた。尿素水を還元剤として用いる場合、上記式(1)だけでなく、シアニル酸生成等の副反応が進行する可能性がある。このような副反応が進行すると、NH₃の生成が阻害されるため脱硝性能を低下させるとともに、閉塞、腐食などの原因となる。そこでシアニル酸生成の温度域を避けるため、尿素水供給ノズル仕様を工夫している。

図3に示すようにNH₃/NO_xモル比が高くなるほど脱硝率は高くなり、モル比によく対応した脱硝率となっており、式(2)で示すNOとNH₃とが1:1で反応する脱硝反応が本試験条件において良好に進行していることが確認できた。高モル比ではわずかにNH₃のリークが見られるが、懸念されたイソシアニル酸の生成はごくわずかであり、また、脱硝触媒出口での未反応尿素の濃度も1 ppm以下であり、尿素の加水分解も良好に進行していることが確認できた。

2.2 ディーゼルばいじん除去装置

2.2.1 フィルタ装置システム

前述のように自動車用のDPF (Diesel Particulate Filter)

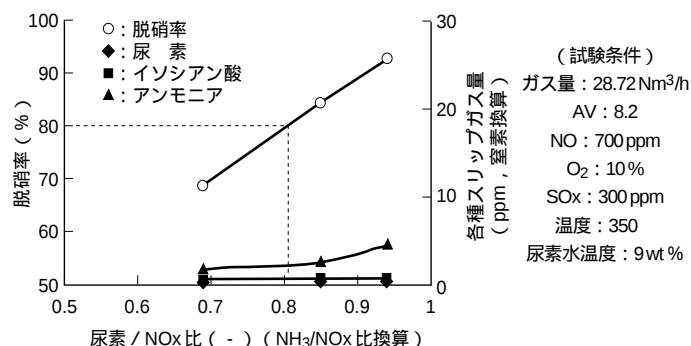


図3 尿素/NO_x比と脱硝率との関係 投入尿素によく対応した脱硝特性を確認。また、脱硝出口にリークする未反応尿素、副生するシアニル酸は極少量で問題無いレベル。

の開発が先行しているが、燃料中硫黄分が高いと、触媒性能低下のため再生不良となる⁽³⁾。そこで本研究では、高硫黄濃度燃料を用いるディーゼルエンジンにおいても連続的にばいじんを捕集、燃焼再生する技術開発を行った。

想定する高硫黄環境下では、従来の自動車用の触媒はもちろん、ほとんどの炭素燃焼触媒は使用することができない。そこで当社では水溶性の燃焼触媒に着目し、図4の概念に示すように、フィルタで捕集したばいじんに水溶性触媒を含浸担持し、① ばいじん表面への触媒成分の高分散担持による低温触媒燃焼、② 仮に硫黄分で活性成分が被毒したとしても、触媒水中の硫黄分濃度をコントロールすることで、被毒の程度を調整することができる、という特長を有する再生システムを開発した。当社では本ばいじん除去システムをECCO™ (エコ：Eliminating Technology of Carbon by Catalytic Oxidation) フィルタシステムと称している⁽⁴⁾。

なお、フィルタ構造としては、図5に示すようなセラミックフェルトとメタルメッシュの組合せからなる独自構造のフィルタを用いた。このことにより、低圧損、高ばいじん除去率を可能とした。

2.2.2 触媒燃焼基本特性

本節では触媒水の基本的な特性評価を目的として、まずA重油燃料ディーゼル排ガスより採取したばいじんの燃焼特性を、① 触媒添加なし、② 5 wt %炭酸カリウム (K₂CO₃) 水溶液を含浸、③ 排ガス中硫黄分による被毒を模擬して5 wt %硫酸カリウム (K₂SO₄) 水溶液を含浸、の3ケースにつき燃焼試験を行った。触媒含浸と燃焼を繰り返し、その時の重量変化を熱重量分析装置を用いて計測することで燃焼特性

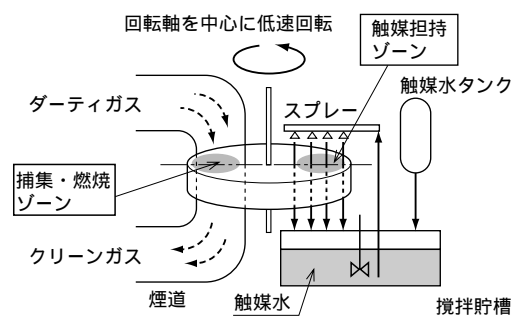


図4 ディーゼルばいじん除去フィルタ(ECCO)のシステム原理 高硫黄燃料でもばいじん捕集、燃焼再生可能なECCOフィルタの動作原理。ばいじん捕集と触媒水の含水とを交互に繰り返すことで、低温燃焼を可能とする。

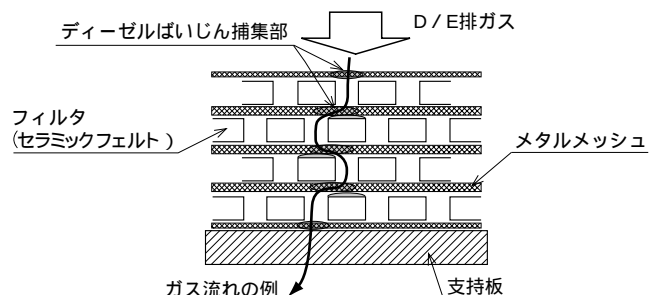


図5 ECCOフィルタ構造 独自のセラミックフェルトとメタルメッシュの積層による低圧損構造。

評価した。図6に触媒含浸と4時間燃焼を2, 5回繰り返した際の燃焼割合をまとめた。

触媒がなくとも400℃であれば時間をかけるとばいじんの90%以上が燃焼除去できるが、 K_2CO_3 の場合には、300℃でも90%以上燃焼除去されており、触媒水の効果が顕著であることが確認された。また、触媒のすべてが硫黄被毒を受けると K_2SO_4 の燃焼特性をとることが予想されるが、300℃でも60%程度燃焼しており、被毒前に比べると触媒活性は低下するもののある程度の燃焼特性は維持できる。より低温の250℃では K_2CO_3 、 K_2SO_4 いずれのケースでも触媒活性が低下するが、低温での K_2SO_4 の触媒活性の低下は大きい。しかしECCOフィルタでは、フレッシュな触媒水のメイクアップにより触媒水中の硫黄分濃度を制御して燃焼特性を維持することができる。

2.2.3 ECCOフィルタ基本特性

ECCOフィルタのばいじん捕集特性を評価するため、軽油を燃料とした3.1kWの小型ディーゼルエンジンの排ガスをを用いてばいじん捕集試験を実施した。試験結果を図7に示す。ろ過速度が小さいほどばいじん除去率は大きく、ろ過速度0.5 m/s以下において、ばいじん除去率>90%となることが確認できた。図5に示した本フィルタ構造においては、ばい

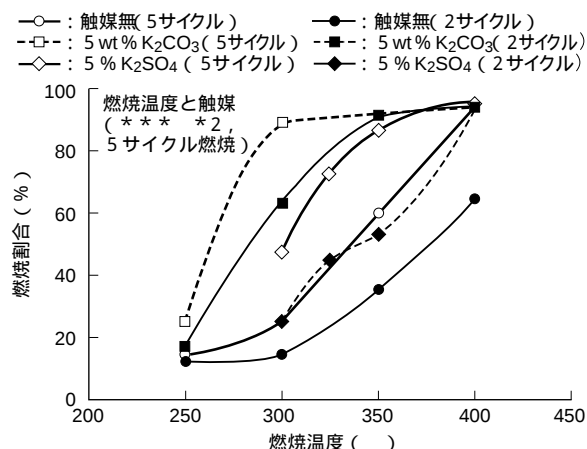


図6 ばいじん燃焼に対する K_2SO_4 、 K_2CO_3 触媒効果温度依存性。燃焼温度は、触媒なし> K_2SO_4 > K_2CO_3 の順に低温化。 K_2CO_3 では250℃以上にて燃焼が顕著となる。

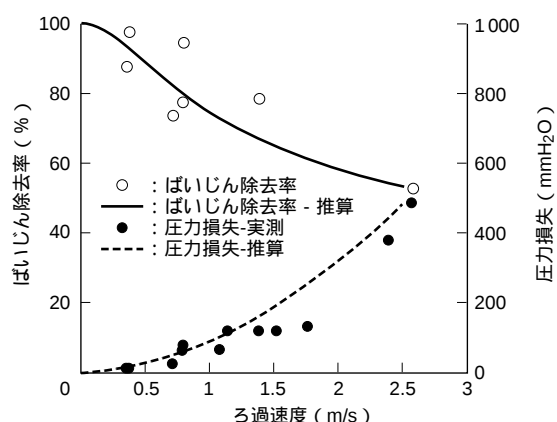


図7 ばいじん除去率と圧力損失に対するろ過速度の影響。ろ過速度が低くなるほどばいじん除去率は高く、圧力損失は低下する。

じんはメタルメッシュに吸着捕集されることになるが、図7の結果は、ろ過速度が小さいほど吸着捕集が促進されることを意味している。このことは、ガスの吸着効率が滞留時間に比例することに対応する。これらの結果からフィルタのばいじん捕集特性はろ過速度を変化させることにより制御できることが分かった。また、捕集条件だけでなく、フィルタ構造によっても影響を受けるため、今後、構造最適化による捕集効率の向上が可能である。

以上のばいじん捕集、燃焼の基本的な考え方にに基づき、3章では、フィルタ構造、運用条件を改善した後に、A重油を燃料とした1基連続運用型でのフィールド試験を実施した。

3. 同時脱硝、脱じん実証試験

本研究の目的である同時脱硝、脱じん性能評価のため、本章では実際にA重油を燃料として、当社小型発電機MGP-45の排ガスを脱硝、脱じんするフィールド試験を実施した。使用したエンジンと燃料の仕様、80%負荷での代表的な排ガス組成を表1にまとめた。

試験系統図は図2に示し、装置外観をタイトル写真に示した。ディーゼル排ガスは、まず脱硝装置に入り、その後ECCOフィルタを通して大気へ放出される。ここで、小型発電システムにおいては、省スペース化も重要な装置スペックの1つとなるため、ECCOフィルタについては、先の図4のように回転型フィルタでフィルタ位置により触媒含浸と燃焼とを切り替えるのではなく、フィルタ1基にて間欠的に触媒水を噴霧するシステムとした。

3.1 定格条件での同時脱硝脱じん性能評価

上述の1基連続運用型試験装置により脱硝、脱じん性能を評価した結果を図8にまとめた。エンジン負荷は80%として排ガス温度換算にて500kW級エンジンの100%負荷相当に設定し、8時間連続運転試験を実施した。

過給機出口に設置した脱硝装置には前段に配置される尿素水供給ノズルから尿素水を空気とともに煙道内に供給する。過給機出口での NO_x 濃度は900~1000ppm程度であるのに対して、尿素水を脱硝触媒前段に NH_3/NO_x モル比換算0.895にて供給した場合、出口 NO_x 濃度は80~120ppmまで脱硝しており、平均的には脱硝率88%が確認された。また、脱硝出口 NO_x の値は時間に対して安定して推移しており、 SO_2 濃度=200ppmという高硫黄分濃度環境下においても、尿素の加水分解及び脱硝反応が安定して推移することが確認

表1 A重油試験のエンジン仕様と排ガス性状

緒元 / 機種		MGP45
定格出力	(PS)	59
	(kW)	43.4
使用燃料 (本研究)		A重油 (硫黄分0.8%)
装置寸法 L×W×H		(m) 2.00×0.90×1.30
排ガス性状		(80%負荷時)
NO_x	(ppm)	1000
SO_x	(ppm)	200
ばいじん	(mg/m ³ _N)	110
O_2	(%)	10
H_2O	(%)	8.9

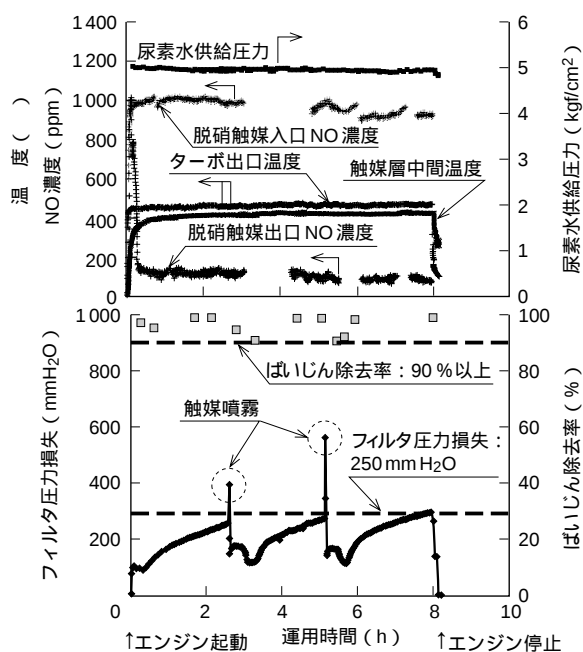


図8 同時脱硝脱じん試験における性能評価試験結果
エンジン負荷80%において、脱硝率>88%、ばいじん除去率>90%以上の安定運用を達成。

できた。

脱硝装置出口に配置した脱じん用のECCOフィルタでは、フィルタ圧損はエンジン起動後からエンジン停止に至るまでばいじん除去率は90%以上であることが確認できた。このとき、フィルタ圧損はばいじんの捕集に伴い初期の100 mm H₂Oから徐々に増加し、2.5 h後には250 mm H₂O程度まで上昇した。ここで、触媒水をフィルタ上流側で噴霧してフィルタ圧損を再生した。このような2.5 hごとの間欠的な触媒水の噴霧により図8に示すようにフィルタ圧損は250～300 mm H₂O以下で安定して運用することができた。

3.2 負荷変化試験

実機ディーゼル発電機においては、電力需要等の事情により負荷変動する可能性がある。ここでは、エンジン負荷40～80%の範囲（500 kW級エンジンの排ガス温度換算では25～100%相当）において、図8と同様にそれぞれ8 h連続試験を行った。試験結果を表2にまとめた。負荷変化に伴い、排ガス温度、NO_x濃度、ばいじん濃度などが変動するが、表2に示すようにいずれの負荷においても、ばいじん除去率>90%、フィルタ圧損<250 mm H₂Oであるとともに、脱硝装置においても、脱硝率>70%であった。特に触媒温度が300℃以下となる条件下においても、脱硝率は77%を安定維持しており、顕著な副反応の影響は認められなかった。実機において、起動直後の段階から脱硝システムを起動できる、あるいは低負荷帯において適用可能であることが分かった。

4. ま と め

発電用ディーゼルエンジンの特に高濃度の硫黄分を含む排ガス処理装置として、尿素脱硝システム及びECCOフィルタによる脱じんシステムを組み合わせた同時脱硝脱じんシス

表2 同時脱硝脱じん試験における負荷変化試験

Run No.	エンジン負荷 (%)	排ガス温度 (°C)	供給NH ₃ /NO _x モル比 (-)	脱硝率 (%)	ばいじん除去率 (%)	フィルタ圧損 (mmH ₂ O)	備考
1	80.6	413	0.895	88.4	> 90	~ 250	500 kW 12A - PTA (1800 rpm) 100%負荷相当温度
2	68.5	363	0.811	80.2	> 90	~ 200	↑ 75% 相当
3	58.5	318	0.821	79.5	> 90	~ 150	↑ 50% 相当
4	40.3	276	0.828	77.1	> 90	~ 145	↑ 25% 相当

燃料：A重油，運転時間：各8 h，脱硝条件（尿素水濃度=40%，GHSV：8500 h⁻¹）

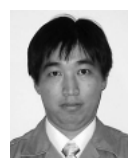
テムの開発を行った結果、以下の結論が得られた。

- (1) 尿素水を還元剤として用いる脱硝装置において、V-W-TiO₂系脱硝触媒の使用により、燃料にA重油を用いたディーゼル排ガス雰囲気において、尿素有加水分解、脱硝反応をスムーズに進行させることができた。
- (2) 当社にて開発したディーゼルばいじん除去用のECCOフィルタにおいて、燃料にA重油を用いたディーゼル排ガス中において捕集したばいじんを炭酸カリウム水の触媒効果にて250℃以上の温度において燃焼除去し、フィルタ圧損を再生できることが分かった。この結果、ばいじん除去率90%以上の性能を圧力損失250 mm H₂Oの条件下にて実証することができた。
- (3) 脱硝装置、脱じん装置をシリーズで配置し、500 kW級ディーゼルの25～100%相当負荷において安定した作動が可能であることを確認した。

今後、耐久性評価を目的としたフィールドテストを実施する計画である。また、EPA 4次規制等のより厳しい規制にも対応できるよう取り組んでいく。

参 考 文 献

- (1) 梶原鳴雪監修，ディーゼル車排ガスの微粒子除去技術，シーエムシー（2001）
- (2) 豊田ほか，脱硝装置の現状と今後の開発動向，三菱重工技報 Vol.27 No.4（1990）p.309
- (3) 小田ほか，次世代船用エンジンにおける環境保全技術，第8回動力エネルギー技術シンポジウム予稿集（2002）
- (4) 大木ほか，社団法人自動車技術会 学術講演会前刷集，No.24-02（2002）p.5



瀬戸口稔彦
技術本部
長崎研究所
化学研究室



小田裕司
技術本部
長崎研究所
内燃機・油機研究推進室主席



杉山友章
技術本部
長崎研究所
化学研究室



野地勝己
技術本部
広島研究所
物質工学研究室



川村 亘
技術本部
高砂研究所
化学研究室主席



吉田史朗
汎用機・特車事業本部
エンジン技術部主席