

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：82627

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420836

研究課題名(和文) 船上排ガス浄化システムのための固体吸着剤に関する基礎研究

研究課題名(英文) SO₂ and CO₂ capture systems for exhaust gas cleaning system on board

研究代表者

高橋 千織 (Takahashi, Chiori)

国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：40399530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：船舶分野においても排ガス規制強化が進む中、SO_x、NO_x、GHGガスの船上での削減技術を検討するため、SO₂固体吸着剤及びCO₂分離について基礎的な検討を行った。乾式脱硫剤に関しては、さらに反応率を高めるため、よりポーラスな構造となるよう製造方法を改良した。作製された多孔質構造の固体脱硫剤は、硫黄分2.6%のC重油を用いた船用エンジンからの排ガスを使用して脱硫試験を行った。200gの脱硫剤は実験開始から1時間30分後でも脱硫率約60%程度を維持し、高い反応率を有する脱硫剤を作製することができた。また、排ガス中のCO₂濃度をコントロールして排ガス再循環を行うシステムについての基礎的な実験を行った。

研究成果の概要(英文)：The studies on SO_x solid adsorbent and CO₂ separation have been conducted to reduce SO_x, NO_x and GHG emissions from marine diesel engines. Several procedures were investigated to produce solid desulfurizing agents with higher porous microstructures that enable high reactivity of the adsorbent. The desulfurization ability was evaluated by using exhaust gas from a 4-stroke middle speed engine operating with heavy fuel oil. 200 gram adsorbent could keep the high SO₂ reduction rate of about 60% even after one and half hour later from the start of the experiment. We also conducted a basic experiment to investigate the effect of inlet gas composition on exhaust gas emission and designed an exhaust gas recirculation system with a CO₂ separation filter.

研究分野：材料科学

キーワード：乾式脱硫 排ガス再循環 CO₂分離

1. 研究開始当初の背景

近年、船舶の排ガス規制については、GHG、NOx、SOx、PM 等の排出削減に向け、国際的な取り組みが進められている。また、北極海域に限定したものはあるものの、地球温暖化を加速するブラックカーボン (BC) の排出規制についても議論が始まり、注目を集めている。

船用ディーゼル機関で使用されている重質燃料 (C 重油) はアスファルテン分、レジン分などの高沸点成分を多く含み、S 分だけでなく、有害大気汚染物質として指定されている V, Cr, Ni などの重金属も多く含む。これらの成分は、直接的な環境負荷だけでなく、排ガス後処理装置に対しても性能低下に大きな影響を与えることが知られている。燃料油中の S 分は、今後 SOx 規制に伴い減る予定であるが、規制後でも自動車用燃料に比べれば S 濃度は高い (2015 年より排出規制海域~0.1%、2020 年より一般海域~0.5%)。例えば、NOx 低減に用いられる SCR 触媒では、排ガス中の SOx 及び粒子状物質 (BC はこの一部) が触媒の劣化や目詰まりを起こす。また、排気管、排熱回収装置についても腐食や目詰まりを引き起こすことが問題になっている。国際海事機関における硫黄分規制では、代替措置として、船上での排ガス浄化システム (EGCS: Exhaust Gas Cleaning System) の使用も認められており、湿式スクラバに注目が集まっているが、排ガスを洗浄したのちに船外排出するため、港湾などの閉鎖海域では、海洋環境への影響も懸念されている。

これらの問題を解決するため、当研究グループでは乾式スクラバの利用に注目し、流動層型脱硫装置を組み込んだ EGCS の既存船への適用を以前より検討してきたが、脱硫剤の性能が十分でなく、現実的ではなかった。また、船舶における GHG 対策に関しては、EEDI の導入など船全体をシステムとして燃費向上を目指しているが、今後も継続的かつ、より積極的に GHG 削減に取り組む必要があると考えられた。

以上の背景を踏まえ、乾式 EGCS の基礎研究として、脱硫と CO2 分離回収の要素技術について検討を行う必要があると考えられた。CO2-EGR (NOx 削減) 等の可能性も含め、固体吸着剤の組成・粒子内部の気孔構造による吸脱着反応への影響を検討し、最も課題となる船用機関排ガスの温度域でも使用可能な吸着剤の開発を行うとともに、今後の燃料および燃焼システムの多様化に伴う排ガス性状の多様化に効果的に対応できる乾式 EGCS の可能性について検討すべきと考えた。

2. 研究の目的

本研究ではより積極的に排ガス中の有害成分を除去し、かつ湿式スクラバで懸念されている排水による環境問題を回避するため、環境負荷が少ない乾式の排ガス浄化システ

ムを構築するための基礎的研究を行った。システム構成は、脱塵・脱硫・脱硝・蒸熱回収・CO2 削減の個別要素を想定し、排ガス性状によって効果的に組み替え可能なシステムを想定した。本課題内では、船用機関排ガス (比較的低温で負荷変動大) については、十分な技術開発が行われていない乾式脱硫剤 (消石灰系等)、CO2 固体吸着剤や分離膜の活用可能性について検討することとした。

3. 研究の方法

1) 固体吸着剤 (原料素材、原料素材+添加剤) の模擬排ガス条件下での反応メカニズム解明

固体吸着剤としての脱硫剤 (カルシウム系、ソーダ系) 及び CO2 吸着剤 (ゼオライト、活性炭、Li 系など) に対する反応メカニズムの基礎データの取得、調査を行う。基礎データの取得の実験にはマイクロリアクタ (図 1 参照)、熱分析装置等を用いて原料のまま単体で使用した場合と、塩化物など反応助剤として働くと考えられる添加剤を配合した場合で、ガス性状 (SO2, CO, CO2, NO, O2, H2O を制御)・温度による化学反応挙動を確認する。特に、船用主機関の排ガスは、陸上で使用されている条件と異なり、ガス温度域が低く負荷変動も大きいため、船用機関排ガスに合わせた条件下での反応向上を目指す。また、反応試験前後で各材料の結晶構造、気孔構造の変化について X 線回折装置 (XRD)、高分解能走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、細孔分布分析装置などを用いて詳細に分析する。図 2 に脱硫剤の電子顕微鏡による断面構造観察の例を示す。

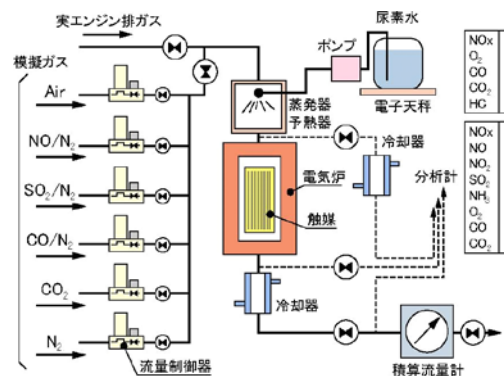


図 1 マイクロリアクタを用いた模擬ガス実験装置の概要

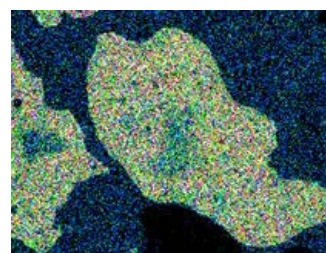


図 2 実験後脱硫剤中の硫黄分布分析例

2) EGCS 用成型吸着剤の試作と反応メカニズム解明、吸着剤の組み合わせによる浄化効果の検証

1) の結果をもとに、吸着性能等が良好な原料、添加剤を選択して組成を決定する。船用 EGCS に使用することを想定して、排圧をなるべく低く抑えるため、バグフィルタなどを使用しないですむよう、球状または板状粒子に成形する。その際、比表面積の大きな粒子構造を得るため、製造工程について検討し、反応率を維持するために最適な粒径、構造を明らかにする。これらの固体吸着剤のガス吸着過程の律速過程が、実験条件によりどのように変化するかを検討する。

3) 小型 EGCS 装置の製作と実機排ガス浄化試験

乾式の排ガス浄化システムのトータルの性能を検証するために、実排ガスを用いることが可能な脱硫・脱硝・脱 CO₂ の要素組合せが可能な小型の EGCS 模型装置を作製する。吸着性能等が良好な固体吸着剤を試作し、この EGCS 模型装置を用いて実験（模擬ガスと実機排ガスを用いる）を行う。

4) 乾式 EGCS 船上搭載のための調査検討

乾式 EGCS 実用化のため、規制動向を踏まえて搭載のシナリオを作成し、必要とされる船舶側のデータ収集を行う。実験結果をもとに、乾式 EGCS の船上搭載シミュレーションを行い、導入が進められている湿式 EGCS の状況と比較することで、経済性、実現性などを踏まえて既存船への乾式 EGCS の適用を検討する。

4. 研究成果

各年度の研究成果は下記のとおりである。

○平成 26 年度

CO₂ の固体吸着剤に関する調査と SO₂ の固体吸着剤（乾式脱硫剤）の試作、指定海域における SO_x 規制が始まった欧州と北米を中心とした地域の湿式 EGCS の搭載実績について調査を行った。

CO₂ の固体吸着剤に関しては船用ディーゼル機関排ガスの温度・成分範囲（特に CO₂ 分圧と温度）で適用可能性のある吸着剤候補を選定した。乾式脱硫剤に関しては、消石灰及びソーダ系原料を用いて試作し、模擬排ガスによる予備の脱硫試験を行った。実験後の脱硫剤断面について電子顕微鏡（SEM）観察を行った結果、SO₂ との反応領域は、消石灰では限定的であるのに対し、ソーダ系では脱硫剤表面から約 0.5mm 深さまではほぼ 90% 以上の反応率で均一に反応していた。この結果よりソーダ系原料を採用することとし、脱硫剤のサイズを 1mm 厚さとすることで反応率の良好な脱硫剤ができると考え、直径約 1mm 程度の円柱状の脱硫剤と、壁厚が約 1mm のハニカム状脱硫剤を試作した。ハニカム状脱硫剤の外観を図 3 に示す。温度を 180℃～250℃の範囲で変えて熱処理を行い、

ガス温度 200℃で再度脱硫試験を行った。図 4 に計測例を示す。この結果、以下のことが分かった。

- (1) 同じ質量で比較した場合に、ハニカム状の脱硫剤より粒子状の脱硫剤の方が脱硫率が高かった。
- (2) 熱処理温度により脱硫率が変わり、220℃が最も良好だった。この結果は、X線回折分析の結果から結晶水の存在によるものと考えられた（220℃では脱硫剤の基剤に含まれる結晶水のピークが明確にみられたが、250℃以上ではみられない）。
- (3) 脱硫試験中のガス分析の結果から脱硫剤と SO₂ ガスの反応には、NO₂ の酸化反応が関係しており、NO₂ が NO₃ となることで SO₂ と脱硫剤の反応が促進されているものと考えられた。

なお、湿式の EGCS 搭載実績については 2014 年度末で 160 隻程度が運航・受注されているが、特に装置のコンパクト化が課題である。



図 3 試作したハニカム状脱硫剤の外観（マイクロリアクタ試験用サンプルホルダにセットした状態）

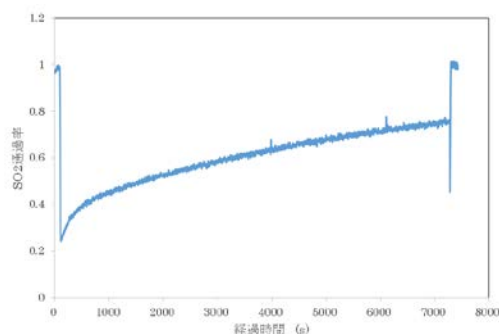


図 4 脱硫試験結果の一例
ソーダ系脱硫剤のハニカムタイプによる SO₂ 濃度の変化
(SO₂ 濃度 839ppm)

○平成 27 年度

排ガス再循環（Exhaust Gas Recirculation、EGR）における排ガス中の組成の影響、特に CO₂ や H₂O などの影響について調査を行った。EGR の効果は O₂ 濃度に依存するが、同じ不活性ガスである N₂ に比べて三原子分子であるため比熱が大きく、より燃焼温度低減の効果がある。よってディーゼルエンジン排ガス中の CO₂ を分離し、分離した CO₂ を

EGRに供給するガス(排ガス流量全体の30%程度までと言われている)に添加して、通常の排ガスよりCO₂リッチとすれば、EGRの高効率化が期待できると考えられた。

一方、前年度に確立した脱硫剤の作製方法をさらに改良し、反応率の高めるためにより多孔質構造の脱硫剤作製を行った。この脱硫剤を用いて実排ガスを用いた脱硫試験を行った。図5に小型EGCS試験装置の外観を、図6に装置内にセットした試作脱硫剤の外観を示す。実験は257kW船用4ストローク中速エンジンを、硫黄分2.6%を含むC重油で運転した。脱硫剤は200gを直径20cmの管内に敷き詰め、固定層の状態での排ガスを通した。脱硫剤ユニット入口での排ガス温度は110~160℃、SO₂濃度約760ppmの条件であった。試験開始直後の脱硫率は90%程度であり、時間の経過とともにほぼ直線的に脱硫率が低下した。実験開始から1時間30分後には、脱硫率が約60%程度となり、少量でも比較的高い脱硫率を維持できた。実験終了後の脱硫剤断面の電子顕微鏡観察結果より、脱硫剤粒子は粒子中心部までほぼ均一にSが分布しており、高い反応率が達成できたことを確認できた。この結果をもとに、排ガス処理流量とSO₂濃度の関係から必要脱硫剤量を算出し、実験を通して高脱硫率を維持できる試験装置を設計した。



図5 小型EGCS装置



図6 試作脱硫剤(実験前外観)

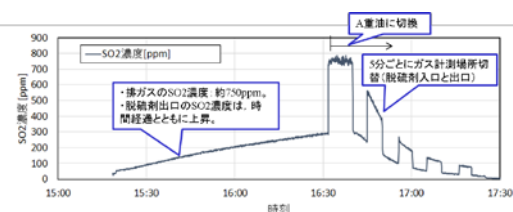


図7 実排ガス浄化試験のSO₂計測結果

○平成28年度

EGRにおける排ガス中の組成の影響(ガス分子を構成する原子の数によるEGR効果への影響)をより系統的に調べるため、高速4ストロークディーゼル機関(単気筒、連続最大出力12.0kW、回転数2600rpm)を用いて、吸気側ガス組成をコントロールした実験を行った。吸気には不活性ガスであるアルゴンおよびヘリウム(1原子分子)、窒素(2原子分子)、二酸化炭素(3原子分子)と、メタン(4原子分子)などをボンベガスで用意し、大気の一部をこれらのガスに置き換えることで、系統的にガス組成をコントロールしたEGR実験を行った。実験では排ガス組成およびブラックカーボンの発生量を計測した。

一方、実際のディーゼルエンジン排ガス中のCO₂を分離するために、試作段階のCO₂分離膜を使った実験を上記単気筒エンジンの排ガス条件に合わせて、ボンベガスで実験を行い、使用条件などを確認した。CO₂分離膜は、SO_xや汚損に弱いため、前年度に改良した多孔質構造の脱硫剤とスス除去のためのセラミックフィルタによる前処理が必要となった。このため、エンジンの排圧が上昇することになり、強制的に排ガスを引く必要が生じ、課題として残った。脱硫剤については大量作製のためのプロセスの改善を行い、押し出しによるペレット形状の脱硫剤を作製した。これにより、大きな実機エンジンでの実験も十分行える量を作製することが可能となった。また脱硫試験後の断面について元素分布分析(EDS)を用いて分析をおこな

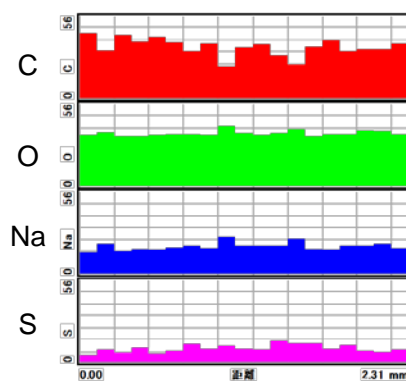
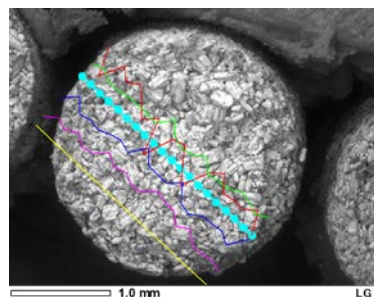


図8 脱硫試験後の脱硫剤断面分析結果

ったところ、粒子の中心部までほぼ均一に S 分が入り込んでおり、非常に反応率の良好な脱硫剤を作成することができた。

5. 主な発表論文等

[学会等発表] 2 件

- ① 高橋千織、船舶の排ガス規制動向と船上 SOx 除去の取り組み、バリシップ 2015 (2015.5.21)、テクSPORT今治 (愛媛)
- ② 高橋千織、SOx 規制強化への対応ー低硫黄燃料油とスクラバ、日内連講演会 (2017.7.28)、笹川記念会館 (東京)
http://www.jicef.org/japanese/seminar/seminar_top.html

[その他]

ホームページ等

https://www.nmri.go.jp/institutes/environmental_power_system/environmental_analysis/index.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

高橋 千織 (TAKAHASHI Chiori)

国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所
その他部局等 研究員

研究者番号：40399530

(2)研究分担者

安達 雅樹 (ADACHI Masaki)

国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所
その他部局等 研究員

研究者番号：20415805

安藤 裕友 (ANDO Hiroto)

国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所
その他部局等 研究員

研究者番号：70462869