

令和 3 年 5 月 13 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03968

研究課題名（和文）尿素の分解過程で生成する固体中間生成物の高温雰囲気中における分解速度

研究課題名（英文）Decomposition rates of solid intermediate products which are formed in decomposition of urea in high temperature atmosphere

研究代表者

古畑 朋彦（Furuhata, Tomohiko）

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：80261585

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：尿素および尿素の分解生成物の高温雰囲気中における分解挙動について、雰囲気中の水蒸気および触媒としてのゼオライトの影響も含めて、特に分解速度に着目して実験的に検討した。その結果、水蒸気雰囲気中でゼオライトが共存した場合の尿素分解反応の活性化エネルギーが低下すること、尿素の分解反応には活性化エネルギーがシアヌル酸の活性化エネルギーとおおよそ一致している段階があることなどを見いだした。加えて、メラミンは水蒸気の影響を受けないこと、アンメリドはゼオライト共存下で水蒸気により分解速度が増加することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

尿素SCR法は主に自動車排ガス中のNOx除去を目的として実用化されているが、使用条件によっては尿素や尿素の分解により生成する中間生成物が固体として排ガス流路や触媒上に堆積し、性能の低下を招いている。本研究で得られた尿素および尿素の分解により生成する中間生成物の分解反応速度に対する水蒸気やゼオライトの影響についての知見は、尿素SCR法を利用した排ガス後処理システムの問題解決や性能向上に大きく寄与できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The decomposition behavior of urea and urea decomposition products in a high temperature atmosphere was experimentally investigated, with particular attention to the decomposition rate, including the effects of water vapor in the atmosphere and zeolite as a catalyst. As a result, it was found that the activation energy of the urea decomposition reaction decreased in the presence of zeolite in a steam atmosphere, and that there was a stage in the urea decomposition reaction where the activation energy roughly matched the activation energy of cyanuric acid. In addition, it was found that the decomposition rate of melamine was not affected by water vapor and that the decomposition rate of ammeline was increased by water vapor in the presence of zeolite.

研究分野：熱工学

キーワード：尿素分解反応 尿素分解生成物 尿素SCR NOx還元 燃焼排ガス後処理

1. 研究開始当初の背景

各種燃料の燃焼過程で発生する熱エネルギーは、電力や動力への変換や、加熱用の熱源としてそのまま利用されるなど、我々の生活を広く支えているが、ほとんどの場合燃焼過程で窒素酸化物(NOx)が生成する。NOxは光化学スモッグの原因となるなど健康に悪影響を及ぼす代表的な大気汚染物質であり、その排出量は厳しく規制されているのは周知の事実である。NOx排出量削減のために、燃焼段階での低減技術として二段燃焼法や排ガス再循環法などが実用化されているが、規制をクリアするためには燃焼排ガスからNOxを除去する後処理、いわゆる排煙脱硝が不可欠である。排煙脱硝法としてはアンモニアを用いた選択的触媒還元法が除去効率も高く特に大型の燃焼設備で利用されている。しかしながら、アンモニアは毒性が高く、どこでも大量に保管や利用ができるわけではない。そこで、アンモニアの代わりに尿素を用いた選択的触媒還元法(尿素SCR法)が実用化されている。尿素は安全で無害な物質であり、実際にディーゼルエンジン車用の排ガス後処理装置としても実用化されるなど、例えば都市部で利用する場合でも安全である。尿素SCR法では、尿素水溶液が高温の燃焼排ガス中に噴霧され、尿素が加水分解することによりアンモニアが生成し、そのアンモニアと排ガス中のNOxが触媒上で反応し、NOxが還元分解される。尿素SCR法の高性能化には、尿素の加水分解によりアンモニアが生成する過程を把握することが重要であるが、この部分は研究報告も多く、それらの研究成果を生かした数値シミュレーション例も報告が多い。そこで申請者は、尿素の分解過程について別の観点から検討することとした。尿素がアンモニアに分解する過程では、比較的高融点の中間生成物が生成することが明らかにされているが、それらが尿素供給過剰時や低温時には配管や触媒上に堆積し、排ガス流動の妨害や反応の阻害を引き起こし、除去効率の低下につながっているという問題があった。

2. 研究の目的

本研究では、尿素の分解過程で生成する固体中間生成物の高温雰囲気中における分解挙動に着目した。中間生成物としては、例えばピウレットやメラミンなどが挙げられているが、これらの分解速度の温度依存性や、分解速度に対する燃焼中の排ガス成分の影響などの研究例は少ないのが現状である。これらのデータが得られれば、尿素SCR法における尿素噴霧量の上限や、NOx除去温度範囲の拡大に繋がる。そこで本研究では、尿素に加えて何種類かの尿素の分解生成物について、高温雰囲気中での分解速度の温度依存性や、分解速度に対する燃焼中の排ガス成分(特に燃焼排ガスに含まれる水蒸気)の影響、さらにはゼオライトを主とした触媒共存下での分解速度を調査することを目的とした。

3. 研究の方法

図1に示す実験装置を用いて、高温雰囲気中における尿素および尿素分解生成物の質量減少速度を計測する。尿素分解生成物としては、ピウレット、シアヌル酸、メラミン、アンメリドを取り上げた。

図中の観察容器はステンレス製で、一辺の長さが100mmの立方体の三方から円柱をくり抜いたような構造となっており、円形の合成石英製の窓が容器上面と側面に設置されている。容器の内容積は約260mlである。容器の四隅にはヒーターが設置されており、容器内雰囲気温度 T_a を500まで上げることができる。またこの容器には外部から各種ガスを導入することができる。水蒸気を含む窒素を供給するために、図1中の点線で囲まれたような水蒸気供給装置を製作した。この装置は所定の温度

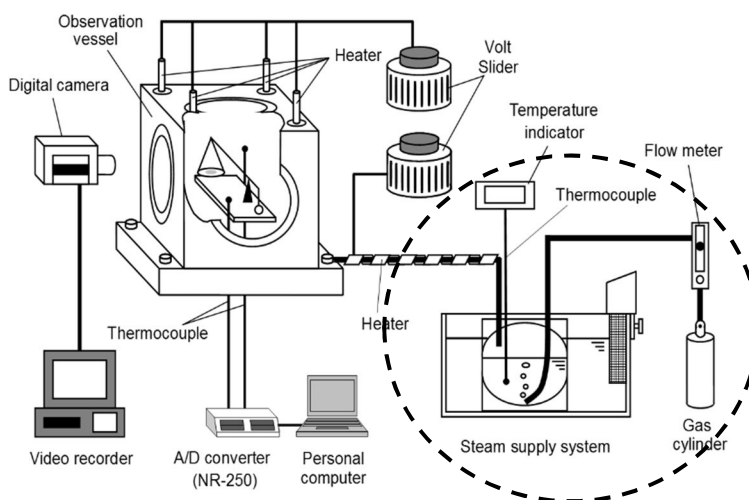


図1 水蒸気供給装置を含む実験装置

に制御されたウォータバスに水を窒素でバブリングする容器を設置し、水蒸気で飽和した窒素を供給する装置である。この装置から観察容器までの配管はヒーターで保温し、水蒸気の凝縮を防ぐ。水蒸気濃度はウォータバスの温度で制御できる。試料は容器中に天秤で保持される。容器内温度が設定値になった後に、天秤に載せた試料を容器内に挿入することで熱分解を開始させる。天秤を側面の窓からビデオカメラで撮影し、その変位から試料の質量減少量を測定した。初年度

は天秤の変位量を定規により手作業で読み取っていたが、第2年度にコンピュータを用いた画像処理により変位を得る方法を開発し利用した。ビデオカメラの画像の解析により試料の質量減少速度、すなわち分解速度を求め、この測定を各設定温度で行うことにより、分解速度に関するアレニウスプロットを作成した。アレニウスプロットから活性化エネルギーなど分解速度に関するデータを得る。各試料について同様の測定を行い、尿素の分解過程における各固体中間生成物の生成と分解に関する知見を得ることとした。

4. 研究成果

(1) 尿素の分解速度に対する水蒸気およびゼオライトの影響

尿素の分解速度についてのアレニウスプロットを図2に示す。図中には尿素にゼオライトを添加して水蒸気濃度30%の窒素を容器内に流通させた場合、ゼオライトは添加するが水蒸気を供給しなかった場合の結果が示されている。また比較としてゼオライトを添加しない尿素のみの場合のデータも示した。ゼオライトには多くの種類があるが、事前に尿素分解に及ぼす影響を調査し、ゼオライトBは尿素分解を促進する効果の高かった比較的細孔径の大きいゼオライトである。

この結果から、ゼオライトの添加のみではプロットの傾きは変化しないが、水蒸気が同時に存在すると特に500K以上の高温雰囲気中ではプロットの傾きが小さくなっていることがわかる。これは、ゼオライトが尿素分解反応に対する触媒として作用し、反応の活性化エネルギーを低下させることを示している。

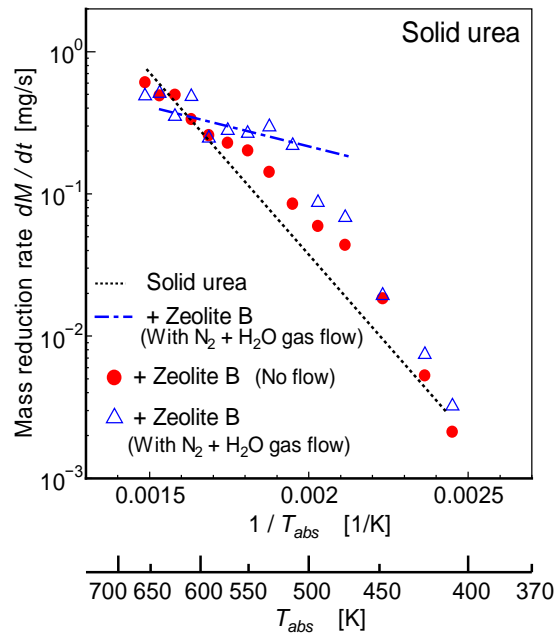


図2 尿素分解速度のアレニウスプロット

(2) 尿素の分解過程に関する検討

第2年度に天秤の変位を画像処理に

より得る方法を開発したことにより、試料の質量減少をより詳細に捉えることが可能となった。そこで、改めて尿素の質量減少を計測した結果、尿素の分解過程はおよそ3段階に分けられることがわかった。図3に結果の例を示す。図に示すように質量減少挙動、すなわち分解反応が3段階に分かれているが、このうち第2段階の分解反応についてのアレニウスプロットを図4に示す。この図から、ゼオライトの存在下では水蒸気濃度が高い場合にプロットから推定される傾きが小さくなり、ゼオライトによる活性化エネルギーの低下が現れている。なお、第1段階目と第3段階目の反応については水蒸気濃度による差異は見られなかった。さらに尿素の分解過程にお

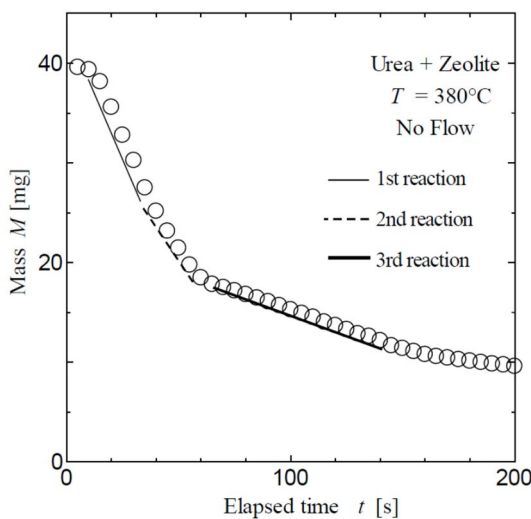


図3 尿素質量減少挙動の例

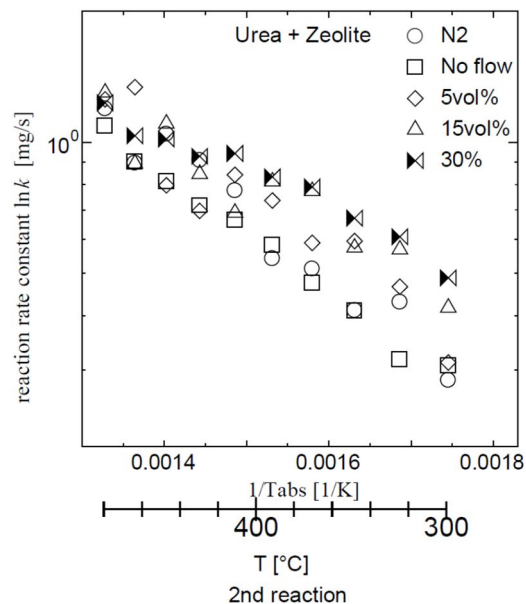


図4 尿素分解第2段階目のアレニウスプロット

る中間生成物の一つであるシアヌル酸についても調査を行った。その結果、シアヌル酸の分解反応に対しては、水蒸気およびゼオライトの影響は見られなかったが、そのアレニウスプロットが尿素の第3段目の反応のアレニウスプロットとほぼ一致した(図5)。このことから、尿素の熱分解過程の後半ではシアヌル酸が主に生成し、それが分解していることが示唆された。この結果は尿素の高温雰囲気中における分解過程についての新たな知見であり、尿素 SCR システムにおける固体中間生成物の堆積および除去に関する有益な情報であると考えられる。なお、中間生成物の一つであるピュレットについても同様の検討を行い、ピュレットの分解過程は2段階に分かれることと、ピュレットの第2段目の反応についてのアレニウスプロットがシアヌル酸とほぼ一致することを明らかにしている。

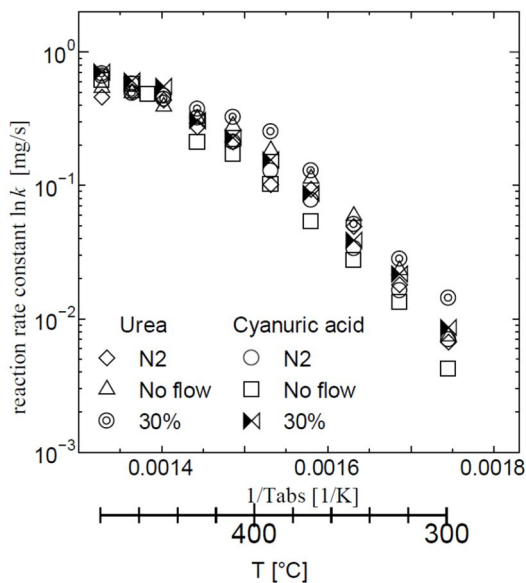


図5 尿素分解第3段目とシアヌル酸のアレニウスプロットの比較

(3)メラミンおよびアンメリドの分解挙動

尿素分解の中間生成物であるメラミンとアンメリドについても調査を行った。メラミンの分解速度についてのアレニウスプロットを図6に示す。図から明らかなように、メラミンの分解反応には水蒸気がほとんど関与しないことがわかった。

アンメリドの分解速度についてのアレニウスプロットを図7に示す。ゼオライトの有無により雰囲気中の水蒸気の影響が明らかに異なり、ゼオライトが存在しない場合には分解速度は乾燥窒素を流通させた場合とほとんど変わらないが、ゼオライト存在下では分解速度は大きく増加し、400以上の高温では傾きも小さくなることから、水蒸気とゼオライトにより分解反応が促進されていることがわかる。アンメリドは高温でも分解しにくい化合物であるが、水蒸気とゼオライトの共存下では分解が促進されるという事実は、尿素 SCR システムにおける堆積物の除去に対して有用な知見であると考えられる。

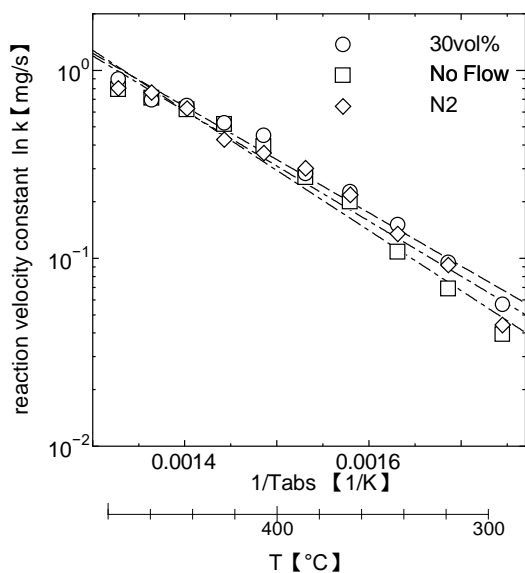


図6 メラミン分解速度のアレニウスプロット

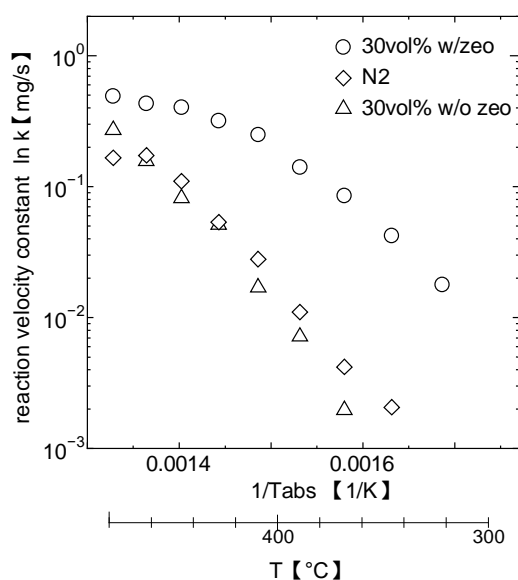


図7 アンメリド分解速度のアレニウスプロット

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 石坂幸也, 笠原善典, 座間淑夫, 古畑朋彦
2. 発表標題 ゼオライト触媒存在下での尿素的分解速度に及ぼす水蒸気濃度の影響
3. 学会等名 第29回内燃機関シンポジウム
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	座間 淑夫 (Zama Yoshio) (30594113)	群馬大学・大学院理工学府・准教授 (12301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------