

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 7 日現在

機関番号：82627

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820428

研究課題名(和文)高温高圧化における尿素水噴霧のアンモニア生成過程の研究

研究課題名(英文) Study of ammonia production process from urea water solution spray in high temperature and high pressure

研究代表者

仁木 洋一 (Yoichi, Niki)

独立行政法人海上技術安全研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：10511587

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：SCR脱硝装置に使用される40%濃度の尿素水を、225～300 で加熱し、そのときの生成物の生成量変化を調査した。また、論文で公開されている中間生成物の反応経路及び反応速度を参考に、尿素水を加熱した場合の尿素の分解の数値計算を行った。

その結果、尿素水の分解過程として、一般的に仮定されているように、水の蒸発中の尿素の分解や中間生成物の生成は、ほとんどないこと。尿素の分解は、250 程度で主に進行していること。低温度での反応ほど、ビウレットの生成が多いことが分かった。数値計算では、尿素の分解のみ実験結果と概ね一致するが、その他の中間生成物の生成分解は、良い一致が得られなかった。

研究成果の概要(英文)：We had investigated amount of intermediate substances from heated 40% urea solution which used in SCR (Selective Catalytic Reduction) system of Diesel engine. Heated temperature range was 498 to 573 K. This temperature range is exhaust gas temperature of Diesel engine. Therefore, we calculated decomposition process of 40% urea solution in temperature of 573 K. The calculation was based on paper of reaction rate analysis.

In this results, as is generally assumed, the intermediate substances produced are negligible while water is evaporating from urea solution. We found that urea decomposition mainly occurs in temperature of 523 K. And, Biuret is more generation at low temperature range. In this calculation, urea decomposition approximately fits result of experiment, however, the production and decomposition of intermediate substances do not fit.

研究分野：船用機関

キーワード：尿素 SCR 反応速度式 化学反応シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

ディーゼル機関は熱効率が他の原動機よりも高く、経済性に優れCO₂排出量も少ない。しかし、排ガス中には大気汚染物質であるNO_x(窒素酸化物)が含まれている。NO_xの処理にはSCR装置(Selective Catalytic Reduction)(図1)を用いた脱硝技術が用いられている。

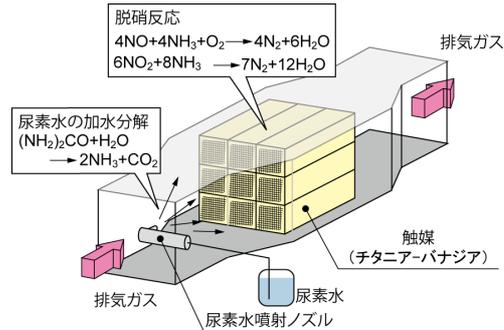


図1 SCR脱硝装置の概要

SCR装置は主に自動車や発電用といった陸上用のディーゼル機関への設置が進んでいる。船舶では、近年、港湾内の大気汚染が指摘され船舶からのNO_x排出削減が求められており、SCR装置が注目されている。特に、自動車や船舶では、取り扱いが容易であるといった理由から、還元剤として尿素水を用いる尿素SCR装置の実用化に向けた研究が行われている。

SCR装置を、自動車や船舶へ適用する試みは、1990年頃から盛んに行われている¹⁾²⁾³⁾、応募者からも船舶への適用へ向けて研究開発を行ってきた。その中で、尿素水由来の析出物が、排気管内へ堆積するといった事例があった。析出物は、尿素、ピウレット、シアヌル酸といった尿素由来の物質であることが同定されている。特に船舶では、排ガス温度が陸上や自動車に比べて低く、固形物の析出が比較的発生しやすい。このように、尿素SCR装置においては、尿素水の蒸発・分解過程が脱硝性能へ影響を与えるだけでなく、排気管の閉塞といった重大なトラブルを引き起こす可能性がある。

SCR装置の性能予測や尿素水噴射位置の検討のために、シミュレーションが用いられている⁴⁾。現状のシミュレーションにおいて、尿素水からアンモニアへの分解過程は、尿素水液滴からの水の蒸発、尿素からアンモニアとイソシアン酸への分解(熱分解)、イソシアン酸からアンモニアへの分解(加水分解)といった3つの行程を仮定して行われている。しかし、尿素は加熱により、ピウレット、シアヌル酸、メラミン、アンメリン、アンメリド、アメライドといった中間生成物を生成する。また、その中間生成物はお互いに作用し、別の中間生成物になることが報告されている⁵⁾。近年、尿素水液滴の蒸発に関する研究では、固形物が残留すること⁶⁾や液滴表面に固形の尿素が析出すること⁷⁾が報告されている。上述のように、従来の研究で用

いられている尿素水からアンモニアへの分解過程のモデルでは、尿素水液滴中の尿素からの中間生成物を考慮しておらず、固形物の析出や残留などの現象は、正確に再現できていない。

2. 研究の目的

本課題の最終目標は、尿素の析出や固形物の残留を表現できる高精度な尿素水の蒸発・分解モデルを作成することである。そのためには、200~400といった雰囲気条件下、尿素水がアンモニアへ分解する過程において、中間生成物の生成量変化を把握しなければならない。さらに、中間生成物の物性と生成量から、尿素水単一液滴の物性を予測し、尿素からアンモニアへの分解及び中間生成物の分解を考慮する必要がある。本研究では、上記の課題の一環として、中間生成物の把握と、数値計算による尿素水分解の予測を行った。

3. 研究の方法

(1) 中間生成物の把握

40%濃度の尿素水を、225~300に加熱したソルトバスに浸漬し、一定時間経過後に氷水を用いて急冷した。この操作では、尿素水を試験管に入れ、攪拌しながら、ソルトバスに浸漬した。加熱・急冷後の試料に、蒸留水を加え、固形物と混合するまで、十分に攪拌した。蒸留水と固形物の混合物を、真空検体乾燥器を用いて、50 雰囲気乾燥させて、残留した固形物の重量を測定した。また、蒸留水と固形物の混合物を、濾過したものを高速液体クロマトグラフにより、水溶性の成分の定量を行った。

(2) 尿素水分解の予測

文献調査により得られた尿素水分解モデルを元に、(1)中間生成物の把握にて行った尿素水の加熱実験を想定した条件において、数値計算により、中間生成物の生成量の予測を行った。

4. 研究成果

(1) 中間生成物の把握

図2に、300 のソルトバスにて40%濃度の尿素水4gを加熱した場合の加熱中の試料の温度変化を示す。同図に示されるように、試料の温度は、加熱開始直後100程度まで上

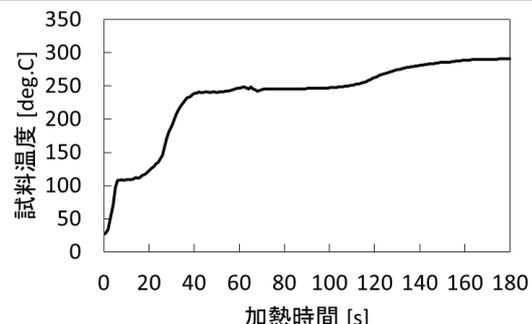


図2 加熱時の試料温度

昇し、加熱時間約 20 秒から、250 程度まで再度上昇している。その後、加熱時間約 120 秒から、試料温度は、300 程度までゆっくりと上昇している。このように、加熱中の試料温度は、100、250 程度において、上昇が止まっている。

図 3 に残留物の重量を示す。図中の残留物総量とは、加熱・急冷後の試料の重量であり、残留固形物とは、加熱・急冷加熱後の試料に、蒸留水を加え十分に攪拌した後、真空検体乾燥器を用いて乾燥し、残留した固形物の重量である。この残留固形物は、尿素のほか、尿素から生成する可能性のあるビウレット、シアヌル酸、メラミン、アンメリン、アンメリド、アメライドの混合物であると考えられる。同図に示されるように、加熱開始から、約 30 秒までは、残留固形物の重量は、初期の尿素重量の 1.6 g からほとんど変化しておらず、1.5 g 程度である。

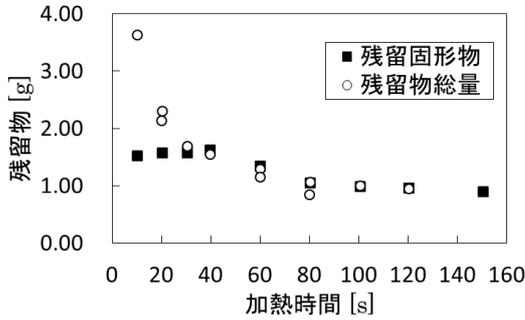


図 3 尿素水加熱時の重量の変化

図 4 に、加熱・急冷後の試料に蒸留水を加え、十分に攪拌した後に、水溶性の成分である尿素及びビウレットの定量を行った結果を示す。なお、同図に示される値は、濃度として得られた測定結果を、重量に換算している。加熱後 20 秒までは、尿素の残存量は 1.5 g 程度のまま、試料の初期状態から、ほとんど変化していないことが分かる。その後、尿素の残存量の減少とともにビウレットが生成していることが分かる。また、加熱時間 120 秒では、試料中に残存している尿素は、ほとんどないことが分かる。

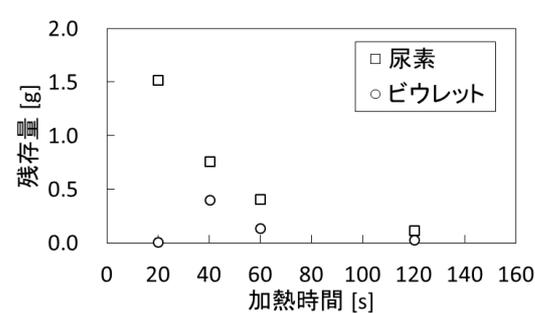


図 4 尿素水加熱時の重量の変化

尿素水は、加熱開始から、100 付近で、温度上昇が一度止まること。残留固形物の重量変化がないこと。加熱開始から 20 秒程度まで、試料中の尿素の残留量が、初期状態か

ら変化していないこと。これらの結果から、尿素水を加熱すると、まず、水分が蒸発し、その後、尿素の分解が始まることが確認された。また、加熱時間 20 秒以降、試料中の尿素の残存量が減少していること。加熱時間 120 秒において、試料中の尿素の残存量がほとんどなくなると同時に、温度が上昇し始めることから、尿素の分解は、試料温度が 250 程度において、進行していることが示唆される。

表 1 尿素および生成物の反応速度式

$$\frac{dn_{urea}}{dt} = -k_1 n_{urea} - k_4 n_{urea} n_{NCO^-} n_{H^+} + k_5 n_{biu}$$

$$\frac{dn_{biu}}{dt} = +k_4 n_{urea} n_{NCO^-} n_{H^+} - k_5 n_{biu} - k_6 n_{biu} n_{NCO^-} n_{H^+}$$

$$\frac{dn_{CYA}}{dt} = k_6 n_{biu} n_{NCO^-} n_{H^+} - k_7 n_{CYA} - k_8 n_{CYA} n_{NCO^-} n_{H^+}$$

$$\frac{dn_{NH_4^+}}{dt} = k_1 n_{urea} - k_2 n_{NH_4^+}$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{NCO^-}}{dt} = & k_1 n_{urea} - k_3 n_{NCO^-} n_{H^+} - k_4 n_{urea} n_{NCO^-} n_{H^+} \\ & + k_5 n_{biu} - k_6 n_{biu} n_{NCO^-} n_{H^+} \\ & + 3k_7 n_{CYA} - k_8 n_{CYA} n_{NCO^-} n_{H^+} + 2k_9 n_{amm} \\ & - k_{10} n_{NCO^-} n_{H^+} n_{H_2O} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{H^+}}{dt} = & k_2 n_{NH_4^+} - k_3 n_{NCO^-} n_{H^+} - k_4 n_{urea} n_{NCO^-} n_{H^+} \\ & + k_5 n_{biu} - k_6 n_{biu} n_{NCO^-} n_{H^+} \\ & + 3k_7 n_{CYA} - k_8 n_{CYA} n_{NCO^-} n_{H^+} + 2k_9 n_{amm} \\ & - k_{10} n_{NCO^-} n_{H^+} n_{H_2O} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{NH_3}}{dt} = & k_2 n_{NH_4^+} + k_6 n_{biu} n_{NCO^-} n_{H^+} \\ & + k_{10} n_{NCO^-} n_{H^+} n_{H_2O} \end{aligned}$$

$$\frac{dn_{HNCO}}{dt} = k_3 n_{NCO^-} n_{H^+}$$

$$\frac{dn_{amm}}{dt} = k_8 n_{CYA} n_{NCO^-} n_{H^+} - k_9 n_{amm}$$

$$\frac{dn_{H_2O}}{dt} = -k_{10} n_{NCO^-} n_{H^+} n_{H_2O}$$

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = k_8 n_{CYA} n_{NCO^-} n_{H^+} + k_{10} n_{NCO^-} n_{H^+} n_{H_2O}$$

(2) 中間生成物生成量の予測

文献⁶⁾を元に、表1に示す尿素及び生成物の反応速度式を仮定した。表1に示される連立微分方程式をルンゲクッタ法により積分することで、中間生成物の生成量を予測した。ここで、 n :物質量 [mol]、 k_i :反応速度定数、添え字は物質名である。物質名のbiuはピウレット、CYAはシアヌル酸、ammはアメライドである。反応速度定数は、アレニウスの式を仮定し下記の式にて計算される。

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

ここで、 A :頻度因子 [s^{-1}]、 E :活性化エネルギー [$Jmol^{-1}$]、 R :気体定数 $8.314 [Jmol^{-1}K^{-1}]$ 、 T :絶対温度 [K]である。反応速度定数の計算に用いる各定数は、文献⁷⁾を参考に表2に示す値を用いた。

図5に尿素水分解の計算結果及び図4で示した尿素とピウレットの定量結果を示す。同図に示した数値計算では、(1)中間性生物の把握で行った実験を模擬する条件を設定した。数値計算結果では、尿素の分解量は、実験と同様の傾向を示している。しかし、ピウレットの生成は、生成する温度域や生成量に違いがある。尿素の熱分解は、中間生成物が

表2 数値計算に用いた定数⁷⁾

i	$A_i [s^{-1}]$	$E_i [Jmol^{-1}]$
1	8.50×10^6	84000
2	1.50×10^2	40000
3	6.57×10^2	10000
4	7.87×10^{14}	115000
5	1.50×10^{24}	250000
6	2.81×10^{18}	150000
7	1.50×10^{19}	260000
8	3.48×10^6	35000
9	6.00×10^{14}	220000
10	5.62×10^9	59000

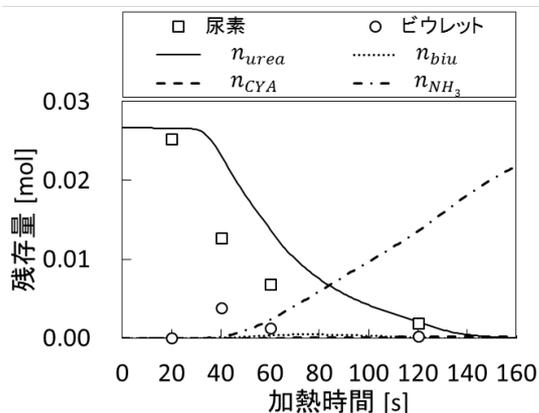


図5 尿素水分解の予測

互いに作用する反応が多数ある。さらに、それらの反応は温度ごとに異なる⁵⁾。そのため、雰囲気温度や反応時間に合わせた反応速度式や分解モデルが必要である。

(3) まとめ

本研究において、下記の事項が明らかになった。

- ・尿素水を加熱すると、まず、水分が蒸発し、その後、尿素の分解が始まる。
- ・尿素の分解は、250 程度において進行している。
- ・尿素水の分解を、より正確に行うためには、雰囲気温度や反応時間に合わせた反応速度式や分解モデルが必要である。

参考文献

- 1) 森棟ら, ディーゼル機関における触媒還元脱硝法の適用, 日機 B, Vol.61, No.582, pp.414-420(1995).
- 2) M.Koebel et al., NOx Reduction in Diesel Exhaust Gas with Urea and Selective Catalytic Reduction, Combust. Sci. and Tech., Vol. 121, pp.85-102 (1996).
- 3) 本村ら, 脱硝装置付き低速ディーゼル機関の運転動特性, 日本船用機関学会誌, Vol.34, No.1, pp.41-47, (1999).
- 4) F.Birkhold et al., Modeling and simulation of the injection of urea-water-solution for automotive SCR DeNOx-system, Applied Catalysis B, Vol.70, pp.119-127, (2007).
- 5) P.M.Schaber et al., Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. Thermochimica Acta, 424, pp.131- 142, (2004).
- 6) T.J.Wang et al., Experimental investigation on Evaporation of Urea-Water-Solution Droplet for SCR Applications, AIChE Journal, Vol.55, No.12, pp.3267-3276, (2009).
- 7) S.Kontin et al., Heat and Mass Transfer accompanied by Crystallisation of single particles containing Urea-water-solution, ILASS-Europe 2010.
- 8) V. Ebrahimian et al., Detailed Modeling of the Evaporation and Thermal Decomposition of Urea-Water Solution in SCR Systems, AIChE Journal, Vol.58, No.7, pp.1998- 2009, (2012).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計2件)

Y.niki et al., THE DEACTIVATION OF THE CATALYST USED IN THE SCR SYSTEM INSTALLED ON THE SHIP, International Symposium on

Marine Engineering, 116, (2014).

仁木 洋一, その他 7 名, NOx・SOx 規制に対応する排ガス処理技術, 平成 26 年度 (第 14 回) 海上技術安全研究所研究発表会

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

仁木 洋一 (YOICHI NIKI)
海上技術安全研究所 環境・動力系
研究員
研究者番号 : 10511587

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :