

2404 高温雰囲気内における尿素の熱分解特性

Thermal decomposition characteristics of Urea in a high temperature atmosphere

○ 関 直人 (群馬大・院) 梁瀬 祐一 (群馬大・院)
正 古畑 朋彦 (群馬大・工) 正 新井 雅隆 (群馬大・工)

Naoto SEKI, Yuichi YANASE, Tomohiko FURUHATA, and Masataka ARAI
Gunma University, 1-5-1Tenjin-cho, Kiryu 376-8515, JAPAN

Key Word: Urea SCR, Urea solution, Thermal decomposition

1. 結論

ディーゼル機関に対する社会的な要求として、 NO_x とすの低減が挙げられる。近年、 NO_x の低減技術の一つとして、尿素 SCR が注目されている。尿素 SCR は排出ガス中に尿素水を噴霧し、アンモニアを生成させることで NO_x を触媒上で還元し、水と窒素に分解する方法である。尿素 SCR において、 NO_x 浄化率の更なる向上のためには、高温雰囲気内における尿素的反応過程を把握することが必要である。そこで、本研究では高温容器を用いて、高温雰囲気中での固体尿素と 32.5wt% 尿素水の質量減少および試料内の温度測定から、尿素的反応過程を調べた。また、容器内のアンモニア濃度測定から、質量減少とアンモニア生成の関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験装置および方法

実験装置の概略を図 1 に示す。高温容器は一辺 100 mm のステンレス製立方体容器で、合成石英製の窓が容器側面と上面に設置してある。また、容器内温度は本体の四隅に設置したヒーターを調整することにより室温から 500℃ までの間で任意の温度に調節できる。この高温容器内に試料を載せた天秤を入れ、反応の様子を側面の窓よりビデオ撮影し、天秤の変位量から反応による質量減少を測定した。実験には常温で固体である尿素と 32.5wt% 尿素水を用い、雰囲気温度 T_a は実際のディーゼル排気温度を考慮して $T_a=473\text{ K}$ から $T_a=773\text{ K}$ の間で実験を行った。また、直径 0.25 mm の CA 熱電対を使用し、反応中の試料内温度 T_s を測定した。アンモニア濃度測定には MEXA-1170NX を使用した。

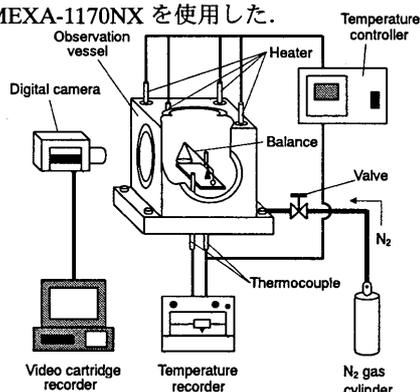


Fig.1 Experimental apparatus

3. 実験結果および考察

3-1 試料内温度と質量減少の関係

固体尿素、尿素水の雰囲気温度 $T_a=473\text{ K}$ と $T_a=673\text{ K}$ での反応の様子を撮影した写真を図 2, 3 に示す。また、試料内温度 T_s と質量減少の変化を図 4~図 7 に示す。図 2, 3 の(1)~(16)の写真は、図 4~図 7 の(1)~(16)の破線で区切られた各区間と対応する。このときの試料の初期質量は $M_0=30\text{ mg}$ である。

図 4 より固体尿素的 $T_a=473\text{ K}$ では、 $T_s=410\text{ K}$ 付近で温度の上昇速度が一度緩やかになってから再び上昇している様子がわかる。このとき固体尿素は図 2 の(2)の写真のように

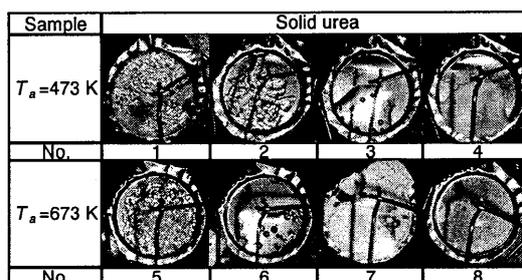


Fig.2 Photographs of reaction process for solid urea

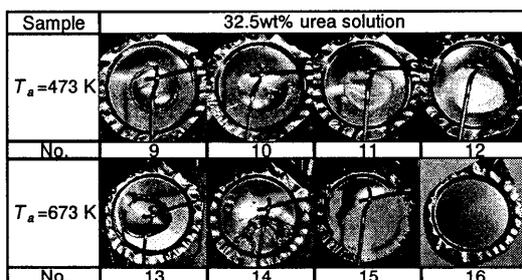


Fig.3 Photographs of reaction process for 32.5wt% urea solution

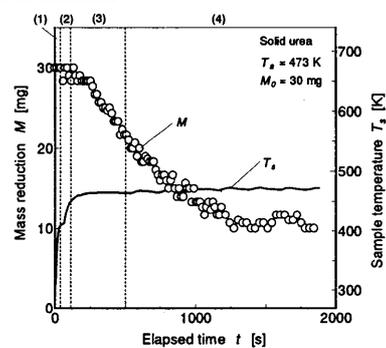


Fig.4 Relation between sample temperature and mass reduction for solid urea at $T_a=473\text{ K}$

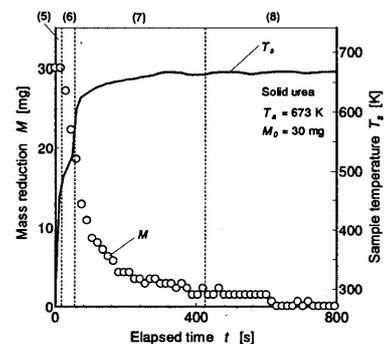


Fig.5 Relation between sample temperature and mass reduction for solid urea at $T_a=673\text{ K}$

固体から液体へと変化した。したがって、尿素的融解による吸熱が温度変化に現れたと考えられる。図5より固体尿素 $T_a=673\text{ K}$ では、 $T_s=520\text{ K}$ 付近で温度の上昇速度が一度緩やかになる様子がわかる。このとき、液体となった尿素が図2の(7)の写真のように再び白い固体となった。質量減少では、(6)の区間で減少速度が最も速くなっており、熱分解反応が最も盛んであると考えられる。

図6より尿素水 $T_a=473\text{ K}$ では、 $T_s=380\text{ K}$ 付近で温度の上昇速度が一度緩やかになる様子がわかる。質量減少は(9)の区間で最も減少速度が速くなっており、ここでの減少速度は水の減少速度とほぼ同様であることから、この区間では尿素水中の水分が優先的に蒸発し、その潜熱により熱が奪われると考えられる。図7より尿素水 $T_a=673\text{ K}$ では、 $T_s=380\text{ K}$ 、 $T_s=530\text{ K}$ 付近で温度上昇が一度緩やかになる様子がわかる。これは $T_s=380\text{ K}$ 付近は潜熱によるためであり、 $T_s=530\text{ K}$ 付近は図3の(15)の写真のように固体の生成反応のためと考えられる。また固体尿素、尿素水ともに $T_a=473\text{ K}$ と $T_a=673\text{ K}$ を比較すると、気泡の発生の様子は、 $T_a=473\text{ K}$ ではわずかな気泡がゆっくりと発生するが、 $T_a=673\text{ K}$ では激しく大量の気泡が発生することがわかった。さらに、生成された白い固体は $T_a=473\text{ K}$ では残るが、 $T_a=673\text{ K}$ では消失することがわかった。

3-2 アンモニア生成量と質量減少の関係

固体尿素、32.5wt%尿素水ともに初期質量 $M_0=30\text{ mg}$ 、雰囲気温度 $T_a=473\text{ K}$ でアンモニアの濃度測定を行った。測定されたアンモニア濃度から算出した単位時間当たりのアンモニア生成量 dM_{NH_3}/dt と質量減少の関係を図8に示す。

図より、固体尿素の場合のアンモニア生成量は質量が減少し始めると同時に増加していることがわかる。このとき試料は融解し、気泡が発生した。このことから気泡はアンモニアの生成により生じたと考えられる。また、固体尿素ではアンモニア生成量が多くなるにつれ質量の減少速度が速くなっていることがわかる。

尿素水では、質量減少よりも遅れてアンモニアが増加していることがわかる。最大生成値は、水の質量が $M=0\text{ mg}$ となる位置とほぼ一致した。これより、尿素水の反応では水分の蒸発反応が最初に起こり、その後、熱分解反応が起こると考えられる。アンモニアの最大生成値付近のときの試料はわずかに気泡の発生が見られた。このときの試料は、水分が蒸発しているために、固体尿素的融解後とほぼ同様な状態であると考えられる。

3-3 尿素からアンモニアへの転換率

固体尿素、32.5wt%尿素水ともに雰囲気温度 $T_a=473\text{ K}$ 、 $T_a=573\text{ K}$ 、 $T_a=673\text{ K}$ でアンモニアの濃度測定を行った。初期質量 M_0 は MEXA-1170NX のアンモニア濃度の測定レンジを考慮して、 $M_0=2\text{ mg}$ から $M_0=30\text{ mg}$ にして実験を行った。そのときの実験において生成されたアンモニアの総量 M_{NH_3} を求め、 M_{NH_3} と式(i)、(ii)から求められる化学量論的なアンモニア生成量との比を尿素からアンモニアへの転換率として求めた。その結果を表1に示す。表より、固体尿素ではどの雰囲気温度 T_a においても大きな差は見られず、転換率は50%前後であることがわかった。これは、固体尿素的反応では水分が無いために、式(ii)で示される加水分解反応が起こっていないためと考えられる。また、尿素水の転換率はどの雰囲気温度 T_a においてもあまり変化なく、55%程度であることがわかった。固体尿素と尿素水の転換率を比較すると、 $T_a=673\text{ K}$ ではわずかに固体より高くなるが、 $T_a=473\text{ K}$ と $T_a=573\text{ K}$ ではほぼ同様な値となった。これは、尿素水は水分が多く含まれているが、水分が優先的に蒸発してしまうために、その後の熱分解反応で生じる HNCO と H_2O がほとんど反応していないためと考えられる。

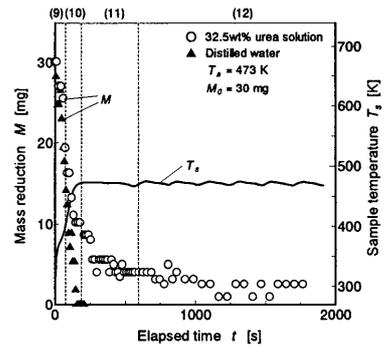


Fig.6 Relation between sample temperature and mass reduction for 32.5wt% urea solution at $T_a=473\text{ K}$

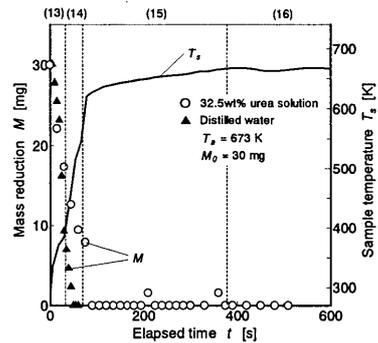


Fig.7 Relation between sample temperature and mass reduction for 32.5wt% urea solution at $T_a=673\text{ K}$

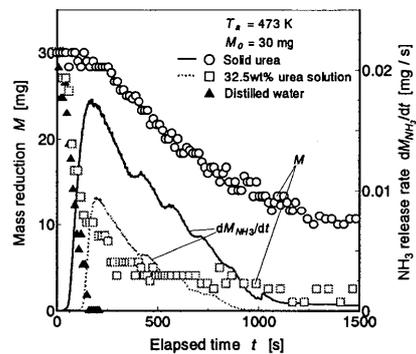


Fig.8 Relation between NH_3 release rate and mass reduction at $T_a=473\text{ K}$

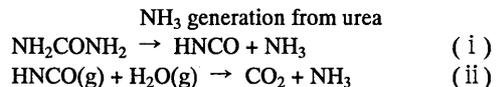


Table1 Results of conversion ratio

Sample	Ambient temperature T_a [K]	Initial mass M_0 [mg]	Conversion ratio [-]
Solid urea	473	30	0.52
	573	5	0.54
	673	2	0.44
32.5wt% urea solution	473	30	0.55
	573	10	0.53
	673	3	0.55

4. 結論

1. 固体尿素では融解反応から固体の生成反応の間にアンモニアが生成する。
2. 尿素水の反応では水分が優先的に蒸発し、その後固体が生成するまでの間にアンモニアが生成する。
3. 尿素水の反応では水分が多く含まれるが、水分が優先的に蒸発してしまうため、加水分解反応が促進されず、アンモニアへの転換率は固体尿素とほぼ変わらない。