

## ROSEリポジトリいばらき（茨城大学学術情報リポジトリ）

Title	イソシアン酸の加水分解反応によるアンモニア生成
Author(s)	松岡, 正紘
Citation	
Issue Date	2019-03-26
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10109/14179">http://hdl.handle.net/10109/14179</a>
Rights	

このリポジトリに収録されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作権者に帰属します。引用、転載、複製等される場合は、著作権法を遵守してください。

お問合せ先

茨城大学学術企画部学術情報課（図書館） 情報支援係  
<http://www.lib.ibaraki.ac.jp/toiawase/toiawase.html>

イソシアン酸の加水分解反応による  
アンモニア生成

平成 31 年 3 月

松岡 正紘

博士学位論文

イソシアン酸の加水分解反応による  
アンモニア生成

平成 31 年 3 月

茨城大学大学院理工学研究科  
複雑系システム科学専攻

松岡 正紘

# 目次

## 要旨

## 第1章 序章

1.1	移動排出源による大気汚染について	1
1.2	ディーゼル自動車の排出ガス規制の経緯	4
1.3	自動車の排気後処理装置について	7
1.3.1	ガソリンエンジン車の排気後処理装置	
1.3.2	ディーゼルエンジン車の排気後処理装置	
1.3.2 (1)	LNT (Lean NO <sub>x</sub> Trap) システム	
1.3.2 (2)	HC-SCR (Hydro Carbon-Selective Catalytic Reaction) システム	
1.3.2 (3)	尿素 SCR (Urea-Selective Catalytic Reaction) システム	
1.4	尿素 SCR システムと HNCO (イソシアン酸)	13
1.5	HNCO について	14
1.6	本研究の目的	16
1.7	本論文の構成	16

## 第2章 HNCO ガス発生装置の構築と濃度較正

2.1	緒言	20
2.2	実験装置	22
2.2.1	HNCO 発生装置の構築	
2.2.2	HNCO の定量計測用実験方法の構築	
2.2.2 (1)	HNCO ガスの発生確認方法	
2.2.2 (1)-1	PTR-MS について	
2.2.2 (1)-2	FT-IR について	
2.2.2 (2)	多成分ガス共存下での FT-IR による HNCO 計測のための最適波長の検討	
2.2.2 (3)	HNCO 計測装置の濃度較正	
2.3	実験結果と考察	35
2.3.1	HNCO の発生確認	
2.3.2	多成分ガス共存下での FT-IR による HNCO 計測のための最適波長の選択	
2.3.3	HNCO 計測装置の濃度較正	
2.4	結論	46

### 第3章 H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度計測

3.1 緒言	49
3.2 実験装置	51
3.2.1 流通反応装置の構築	
3.2.2 H <sub>2</sub> CO 加水分解反応速度の計測方法	
3.2.2 (1) 気相での H <sub>2</sub> CO 加水分解反応速度と反応速度定数の決定方法	
3.2.2 (2) 触媒での H <sub>2</sub> CO 加水分解反応速度の計測方法	
3.2.3 H <sub>2</sub> CO 加水分解反応速度の計測実験条件	
3.2.3 (1) 気相での H <sub>2</sub> CO 加水分解反応速度式の計測実験条件	
3.2.3 (2) 触媒での H <sub>2</sub> CO 加水分解反応速度式の計測実験条件	
3.3 結果と考察	58
3.3.1 気相における H <sub>2</sub> CO 加水分解反応速度定数の決定	
3.3.2 触媒における H <sub>2</sub> CO 加水分解反応速度定数の決定	
3.3.2 (1) 触媒上の H <sub>2</sub> CO 加水分解に対する CO <sub>2</sub> 濃度依存性の確認	
3.3.2 (2) 触媒上の H <sub>2</sub> CO 加水分解反応次数の決定	
3.4 結論	67

### 第4章 ディーゼル排気中での H<sub>2</sub>CO の副反応

4.1 緒言	69
4.2 実験装置	71
4.2.1 流通反応装置	
4.2.2 実験条件	
4.2.2 (1) H <sub>2</sub> CO の酸化反応が H <sub>2</sub> CO からの NH <sub>3</sub> 生成に及ぼす影響の調査	
4.2.2 (2) H <sub>2</sub> CO-SCR 反応が H <sub>2</sub> CO からの NH <sub>3</sub> 生成に及ぼす影響の調査	
4.3 実験結果と考察	74
4.3.1 H <sub>2</sub> CO の酸化反応が H <sub>2</sub> CO からの NH <sub>3</sub> 生成に及ぼす影響	
4.3.1 H <sub>2</sub> CO-SCR 反応が H <sub>2</sub> CO からの NH <sub>3</sub> 生成に及ぼす影響	
4.4 結論	76

## 第5章 イソシアン酸加水分解反応によるアンモニア生成の見積もり

5.1 緒言	78
5.2 実験装置	79
5.2.1 シミュレーションソフトの選定	
5.2.2 触媒化学反応シミュレーションの計算条件	
5.2.3 気相における HNCO からの NH <sub>3</sub> 生成量の見積もり	
5.2.4 触媒における HNCO からの NH <sub>3</sub> 生成量の見積もり	
5.2.5 HNCO の加水分解反応が NO <sub>x</sub> 浄化率に及ぼす影響の調査	
5.3 計算結果と考察	86
5.3.1 気相における HNCO からの NH <sub>3</sub> 生成量の見積もり	
5.3.2 触媒における HNCO からの NH <sub>3</sub> 生成量の見積もり	
5.3.3 HNCO の加水分解反応が NO <sub>x</sub> 浄化率に及ぼす影響の調査	
5.4 結論	94

## 第6章 結言

6.1 HNCO 発生装置の構築	98
6.2 HNCO の定量計測方法の構築	99
6.3 気相および触媒上での HNCO の加水分解反応速度定数の取得	100
6.4 副反応が HNCO からの NH <sub>3</sub> 生成に及ぼす影響	101
6.5 HNCO の加水分解反応による NH <sub>3</sub> 生成の見積もり	102
6.6 今後の展望	103

## 謝辞

## 要旨

大気環境汚染物質のうち、とくに  $\text{NO}_x$  (窒素酸化物) は、自動車などの移動排出源からの排出が多く、約 80% がディーゼルエンジンを搭載した自動車からの排出であるといわれている。ディーゼルエンジン車からの  $\text{NO}_x$  を低減するため、尿素 SCR (Selective Catalytic Reaction) システムが開発されているが、今後の排出ガス規制の強化を考えると、さらなるシステムの高効率・高精度化が必要となる。

尿素 SCR システムでは、触媒上で  $\text{NO}_x$  と  $\text{NH}_3$  (アンモニア) を化学反応させることで、 $\text{NO}_x$  を無害な  $\text{N}_2$  (窒素) に還元するため、 $\text{NH}_3$  生成量の予測が重要である。

$\text{NH}_3$  は排気管内に噴射された尿素水から、中間生成物の  $\text{HNCO}$  (イソシアン酸) を経て生成されるが、この  $\text{HNCO}$  から  $\text{NH}_3$  への加水分解反応速度は明らかとされていない。尿素 SCR システムでの  $\text{NH}_3$  生成量予測や、 $\text{HNCO}$  起因により生成されるといわれるデポジット生成の抑制などの観点から、 $\text{HNCO}$  加水分解反応速度を把握することは重要である。

$\text{HNCO}$  加水分解反応速度が明らかにされていない原因は、実験に使用する  $\text{HNCO}$  や計測装置の濃度校正に用いる  $\text{HNCO}$  の入手の困難さにある。そこで本研究の目的は、安定的に  $\text{HNCO}$  ガスを発生可能な装置を構築し、 $\text{HNCO}$  加水分解反応速度を取得した。

本論文は、第 1 章の序章以降、全 6 章で構成される。

第 2 章では、 $\text{HNCO}$  ガスの発生装置の構築と、 $\text{HNCO}$  濃度を測定するための  $\text{HNCO}$  濃度の計測方法について述べた。本研究では、高純度の  $\text{HNCO}$  を得るためにシアヌル酸から液体状態の  $\text{HNCO}$  を生成し、 $\text{N}_2$  ガスでバブリングすることにより、純度 99.5% の  $\text{HNCO}$  ガスを発生可能な装置を構築した。 $\text{HNCO}$  は FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) で計測し、その濃度は  $\text{HNCO}$  を完全酸化して得られる  $\text{CO}_2$  の濃度により決定した。FT-IR による多成分ガス中での  $\text{HNCO}$  濃度の計測にあたっては、加水分解反応速度計測に必要な他成分ガスとして  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  および  $\text{H}_2\text{O}$  を選択し、これらの干渉を考慮した、FT-IR による  $\text{HNCO}$  濃度の計測方法を確立した。

第 3 章では、第 2 章で構築した  $\text{HNCO}$  ガス発生装置と  $\text{HNCO}$  濃度の計測方法を用いて、排気管中を想定した気相および触媒上での  $\text{HNCO}$  加水分解反応速度定数を導出した。得られた気相での  $\text{HNCO}$  の加水分解反応の活性化エネルギーは  $111 \text{ [kJ/mol]}$ 、頻度因子は  $3.2 \times 10^5 \text{ [1/s]}$  であった。また、触媒での  $\text{HNCO}$  の加水分解反応については、 $\text{NH}_3$  の吸着影響を考慮可能な Langmuir-Hinshelwood 型速度式を用いて反応速度を表現し、その反応速度定数を決定した。これらにより、気相と触媒における  $\text{HNCO}$  加水分解反応速度を明確にした。

第 4 章では、 $\text{HNCO}$  からの  $\text{NH}_3$  生成を妨げる反応として、 $\text{HNCO}$  酸化反応と  $\text{HNCO-SCR}$  反応 ( $\text{HNCO}$  と  $\text{NO}_x$  の直接反応) を  $\text{HNCO}$  加水分解反応の副反応と定義し、これらの副反応が触媒上での  $\text{HNCO}$  加水分解反応に及ぼす影響を調査した。この結果、 $\text{HNCO}$  酸化反応と  $\text{HNCO-SCR}$  反応のいずれの反応も、 $\text{HNCO}$  加水分解反応による  $\text{NH}_3$  生成に対して、ほとんど影響を及ぼさないことが示された。これにより、尿素からの  $\text{NH}_3$  生成過程において  $\text{HNCO}$  からの  $\text{NH}_3$  生成量を予測する場合に、これらの副

反応を考慮する必要性は低いことが明らかとなった。

第 5 章では、本研究で得られた知見が尿素 SCR システムにおける  $\text{NH}_3$  生成量や  $\text{NO}_x$  浄化率に及ぼす影響を調査するため、得られた化学反応速度定数や知見を、市販の触媒の化学反応シミュレーションソフトに適用した。この結果、一般的なディーゼルエンジン車の排出ガス温度条件では、反応速度定数に本研究で得られた値と既往研究の値のどちらを用いた場合にも、気相での  $\text{HNCO}$  の加水分解反応による  $\text{NH}_3$  生成はほとんどないことが示された。一方、触媒での  $\text{HNCO}$  加水分解反応は、反応速度定数に本研究で得られた値を用いた場合に、 $150\text{ }^\circ\text{C}$  付近において、 $\text{HNCO}$  からの  $\text{NH}_3$  生成量が低下することが示された。これは、低温度域での尿素からの  $\text{NH}_3$  生成量を予測する上で、 $\text{HNCO}$  の加水分解反応を考慮することが重要であることを示している。現状では、SCR 触媒の  $\text{NH}_3$ -SCR 反応活性が低いため、低温度域で  $\text{HNCO}$  加水分解反応の考慮の有無により生じる  $\text{NH}_3$  生成量の違いが  $\text{NO}_x$  浄化性能に及ぼす影響は小さいことがわかった。しかしながら、触媒低温活性の向上は重要な課題として研究されており、近い将来、本研究で得られた知見は触媒開発により重要になるものと考えられる。

最後に、第 6 章にて本研究の総括と今後の課題について述べた。

## Abstract

NO<sub>x</sub> (nitrogen oxide), which is an atmospheric pollutant, is mostly emitted from road transport such as automobiles. Approximately 80% of NO<sub>x</sub> in the atmosphere is considered to be emitted from diesel engine vehicles. For this reason, strict NO<sub>x</sub> emission regulations are applied to diesel engine vehicles. In order to reduce NO<sub>x</sub> from diesel engine vehicles, urea SCR (Selective Catalytic Reaction) system has been developed. However, as the regulations are strengthened year by year, it is necessary to further improve the efficiency and accuracy of the system.

In the urea SCR systems, it is important to understand the process of NH<sub>3</sub> (ammonia) formation from urea since NO<sub>x</sub> is reduced to N<sub>2</sub> (nitrogen) by the chemical reaction of NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> on the catalyst.

NH<sub>3</sub> is formed from urea water, which is injected into the exhaust pipe, through intermediate species of HNCO (isocyanic acid). However, the rate of HNCO hydrolysis to form NH<sub>3</sub> from HNCO is not clear. It is important to clarify the rate of hydrolysis of HNCO in order to estimate the NH<sub>3</sub> formation in the urea SCR system and to suppress the deposit formation generated by HNCO.

Difficulty in obtaining HNCO used for experiments and measurements led to the lack of the experimental data for HNCO hydrolysis. The objectives of this research are to construct an HNCO gas generator that can generate HNCO gas stably and to obtain the rate of HNCO hydrolysis.

This thesis consists of 6 chapters, including the introductory of chapter 1.

In chapter 2, the construction of a HNCO gas generator and the calibration of HNCO concentration were described. In the HNCO generator, liquid phase HNCO was generated by cyanuric acid and it is bubbled with N<sub>2</sub> gas to obtain the HNCO gas. As a result, we succeeded in generating HNCO/N<sub>2</sub> gas with a purity of 99.5%. The concentrations of HNCO were determined by measuring the concentration of CO<sub>2</sub> obtained by completely oxidizing HNCO with an oxidation catalyst, and standard IR-spectra of HNCO were obtained. For the measurement of HNCO concentration in multi component gas by FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer), CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O were considered as the other component gases to measure the rate of HNCO hydrolysis.

In Chapter 3, the rates of HNCO hydrolysis were measured and the rate constants of HNCO hydrolysis were obtained using the HNCO gas generator and the quantitative HNCO measurement method constructed in Chapter 2. The obtained activation energy of the HNCO hydrolysis in the gas phase was 111 [kJ/mol] and the frequency factor was  $3.2 \times 10^5$  [1/s]. As for the HNCO hydrolysis over the Cu-ZSM5 catalyst, the reaction rates were expressed using a Langmuir-Hinshelwood type rate equation that can consider the adsorption of NH<sub>3</sub> on the catalyst. The rate constants of HNCO hydrolysis over the catalyst

were also obtained.

In Chapter 4, the influence of HNCO oxidation and HNCO-SCR on the HNCO hydrolysis over the Cu-ZSM5 catalyst were investigated. As the results, it was found that the HNCO oxidation and the HNCO-SCR had little influence on the NH<sub>3</sub> formation by the HNCO hydrolysis over the catalyst.

In Chapter 5, the obtained rate constant of HNCO hydrolysis was applied to a catalytic chemical reaction simulation software to investigate the influence of HNCO hydrolysis on NH<sub>3</sub> formation and NO<sub>x</sub> reduction in the urea SCR system. As a result, in the exhaust gas temperature range of diesel engine vehicles, it was found that NH<sub>3</sub> was not formed through the gas phase reaction when each rate constant of the HNCO hydrolysis obtained in this study or previous study was used. On the other hand, it was shown that the NH<sub>3</sub> formation from HNCO hydrolysis decreased at around 150 °C over the catalyst when the rate constants of the HNCO hydrolysis obtained in this study was used. This indicates that it is important to consider the HNCO hydrolysis in estimating the amount of NH<sub>3</sub> formation from urea at the low temperature. At present, since the NH<sub>3</sub>-SCR reaction activity of the SCR catalyst is low, the influence of the difference in NH<sub>3</sub> formation from HNCO hydrolysis at low temperatures on the NO<sub>x</sub> reduction is small. The improvement of catalyst activity at low temperature are being studied by many research groups and our findings will be more important in the near future.

Finally, Chapter 6 summarizes this thesis and describes future issues.

# 第1章 序章

## 1.1 移動排出源による大気汚染について

大気汚染を引き起こす主な大気環境汚染物質には、SO<sub>x</sub> (Sulfide oxide ; 硫黄酸化物), NO<sub>x</sub> (Nitrogen oxide ; 窒素酸化物), PM<sub>2.5</sub> (Particulate Matter 2.5 ; 粒子径 2.5um 以下の粒子状物質)<sup>(1)</sup>, CO (一酸化炭素), VOC (Volatile Organic Compounds ; 揮発性有機化合物), NH<sub>3</sub> (アンモニア) などがある. これらの大気環境汚染物質の排出源として, 火山や森林火災などの自然活動, 発電所や工場, 自動車などの移動排出源, 石油や石炭の採掘場など, 様々なものが挙げられる<sup>(2)</sup>. それぞれの排出源からの排出割合を示したグラフを図 1-1<sup>(3)</sup>に示す. 大気環境汚染物質のうち, NO<sub>x</sub> や CO, VOC については, 自動車などの移動排出源からの排出が多く, とくに NO<sub>x</sub> は, 総排出量の 50%以上を移動排出源が占めている. そして, この自動車からの NO<sub>x</sub> 排出量のおおよそ 80%は, ディーゼルエンジンを搭載した自動車からの排出である<sup>(4)</sup>.

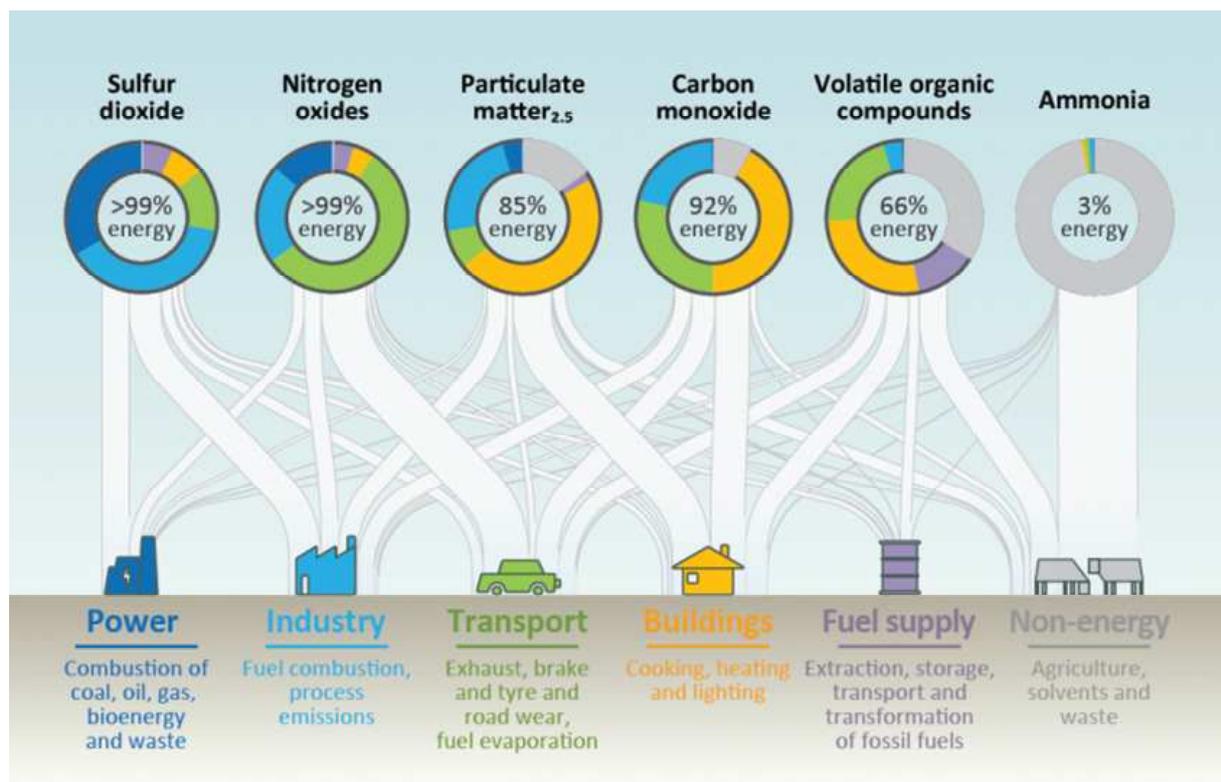


Fig. 1-1 Primary air pollutants and their sources, 2015.<sup>(3)</sup>

代表的な大気環境汚染物質が引き起こす人体への健康影響と地球環境への影響を表 1-1<sup>(5)</sup>に示す。このうち、NO<sub>x</sub> が引き起こす問題として以下のものが挙げられる。

- ・呼吸器疾患，視覚障害などの人体への健康影響をもたらす問題
- ・大気中の水分に溶解込むことで生じる酸性雨の前駆体を生成する問題
- ・光化学スモッグの前駆体を生成する発生源となる問題
- ・オゾンの生成により間接的に地球温暖化をもたらす問題

また，同じく自動車からの排出量の多い CO，HC (Hydro carbon ; 炭化水素，VOC を含む) についても，人体への健康影響や地球環境へ悪影響を及ぼす。

人体の健康維持や地球の大気環境保全の観点から，自動車などの移動排出源からの NO<sub>x</sub>，CO，HC の低減は非常に重要であるといえる。中でも，ディーゼル車からの NO<sub>x</sub> 排出低減は，自動車業界の重要な課題である。

Table 1-1 Summary of major pollutants from transportation sources.<sup>(5)</sup>

<b>Pollutants</b>	<b>Local Impacts</b>	<b>Global Impacts</b>	<b>Comments</b>
<b>CO (Carbon monoxide)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aggravates existing cardiovascular diseases, impairs visual perception and dexterity</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Indirect influence on warming through competition with methane for oxidation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Transportation can be responsible for up to 95% of CO emissions in urban areas.</li> <li>• Globally distributed gas</li> </ul>
<b>HC (Hydro carbon)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Range of health impacts including respiratory, neurological &amp; carcinogenic</li> <li>• Photochemical smog precursor</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Class of compounds includes methane, a potent greenhouse gas</li> <li>• Indirect warming influence through ozone</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A range of natural and anthropogenic sources ensures that HC species are generally available as ozone precursors</li> </ul>
<b>NOx (Nitrogen oxide)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Respiratory irritant</li> <li>• Visibility impairment</li> <li>• Acid precursor</li> <li>• Photochemical smog precursor</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Indirect warming influence through ozone formation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Acid and ozone production impacts of NOx can be widely distributed through long-range transport of reservoir species</li> </ul>
<b>O<sub>3</sub> (Ozone)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Primary constituent of photochemical smog</li> <li>• Severe respiratory impacts</li> <li>• Material &amp; crop damage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Global warming impacts due to increasing background concentrations</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• O<sub>3</sub> has no direct emissions sources—NOx, HC, and sunlight are required for production</li> </ul>
<b>SOx (Sulfide oxide)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Respiratory irritant</li> <li>• Visibility impairment</li> <li>• Acid precursor</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulfate has some cooling impact due to light scattering</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• SO<sub>2</sub> has a relatively long atmospheric lifetime leading to widespread acid impacts</li> </ul>
<b>PM (Particulate Matter)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cardiovascular &amp; respiratory impacts</li> <li>• Visibility impairment</li> <li>• Includes acid species</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Particles can influence warming or cooling, depending on carbon content &amp; scattering abilities</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atmospheric lifetime varies with particle size</li> </ul>
<b>GHG (Greenhouse Gases)</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Leading to global warming through long-term atmospheric accumulation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Transportation is a major source of CO<sub>2</sub> but less important for methane &amp; N<sub>2</sub>O</li> </ul>

## 1.2 ディーゼル自動車の排出ガス規制の経緯

ディーゼルエンジンは同排気量のガソリンエンジンに比べ、低回転から高いトルクを発生できる点、CO<sub>2</sub>（二酸化炭素）排出量が少ない点などで優れている。図 1-2 に示すように、2017 年の世界的な自動車販売の割合をみると、とくに欧州を中心に、ディーゼルエンジン車は多く販売されている<sup>(6)</sup>。

一方で、ディーゼルエンジン車には、大気環境保護の観点から、厳しい排出ガス規制が課せられている。表 1-2 に欧州における排出ガス規制の経緯<sup>(6)</sup>（Euro 3～Euro 6）を示す。また、主要な世界各国の最新の排出ガス規制を表 1-3<sup>(7)</sup>に示す。アメリカ、欧州、日本の主要先進国では Euro 6 相当の排出ガス規制が適応され、ブラジル、ロシアでは Euro 5 相当、中国では Euro 4 相当、インドでは Euro 3 相当の規制が適用されている。

なお、欧州では Euro 6 において、2017 年 9 月より RDE（Real Drive Emission）と呼ばれる、実路での実走行における排出ガス規制<sup>(8)</sup>が開始されている。日本においても 2022 年 10 月より、ディーゼル軽・中量車に対して規制が開始される予定である<sup>(9)</sup>。これまでの規制に比べ、RDE では使用されるエンジン運転領域が拡大されることが予想され、より厳しい排出ガス規制になるといえる。

以下、このような厳しい規制を満足するために用いられている自動車用の排気後処理装置について記述する。

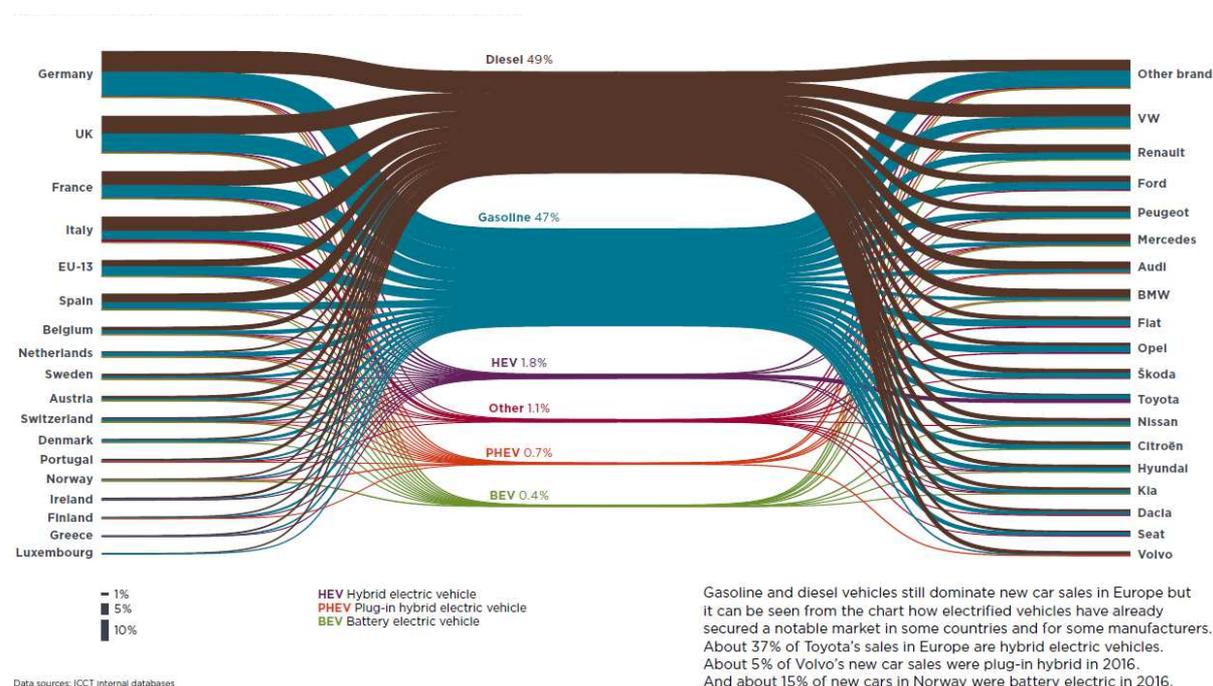


Fig. 1-2 New car market share by technology, country of registration, and brand.<sup>(6)</sup>

Table 1-2 EU emission limits for diesel passenger cars. <sup>(6)</sup>

EU emission limits for diesel passenger cars (in g/km)

	Effective date*	CO	HC	NMHC	NO <sub>x</sub>	HC+NO <sub>x</sub>	PM	PN
Euro 3	Jan 2000	0.64	-	-	0.50	0.56	0.0500	-
Euro 4	Jan 2005	0.50	-	-	0.25	0.30	0.0250	-
Euro 5	Sep 2009	0.50	-	-	0.18	0.23	0.0050	-
Euro 6	Sep 2014	0.50	-	-	0.08	0.17	0.0045	6.0×10 <sup>11</sup> **

\* For new vehicle types

\*\* 6.0×10<sup>12</sup> within first three years from Euro 6 effective dates.

Applies only to diesel and direct-injection gasoline cars.

Emission limits for light-commercial (N1) vehicles class I are identical to passenger car limits listed in Tab. 6-1. N1 class II and N1 class III emission limits are not listed here.

All emission levels as tested in the New European Drive Cycle (NEDC). Emissions levels in real-world driving may differ from the test cycle values. **CO**: Carbon monoxide; **HC**: Hydrocarbon; **NMHC**: Nonmethane hydrocarbon; **NO<sub>x</sub>**: Nitrogen oxides; **HC+NO<sub>x</sub>**: Hydrocarbon and nitrogen oxides; **PM**: Particulate matter; **PN**: Particulate number

Table 1-3 Policy status of light and heavy duty tailpipe emissions standards in G20 TTG members. <sup>(7)</sup>

Region	Light-duty			Heavy-duty		
	Current	Adopted but not yet implemented	Under development	Current	Adopted but not yet implemented	Under development
Australia	ADR 79/04 [2016.11]		Euro 6	ADR 80/03		Euro VI
Brazil	L-6			P-7		
Canada	Tier 2	Tier 3 [2017]		US 2010		
China	China 4	China 5 [2017.01]	China 6	China IV	China V [2017. 01]	China VI
EU	Euro 6b	Euro 6c [2017.09]	WLTP RDE Phase 3-4	Euro VI	Implementing package	
India	Bharat III	Bharat IV	Bharat VI	Bharat III	Bharat IV	Bharat VI
Japan	Post New Long Term Emission Standards (PNLTES)			PNLTES	PNLTES [2016.10]	
Mexico	NOM-042-SEMARNAT-2003		US Tier 3	US 2004/ Euro IV		Euro VI/US 2010
Russia	Euro 5			Euro V		
United States	Tier 2	Tier 3 [2017]		US 2010		

### 1.3 自動車の排気後処理装置について

排出ガスに含まれる NO<sub>x</sub>, CO, HC の排出を低減するため、自動車にはこれらを浄化する排気後処理装置が搭載されている。ただし、その装置はガソリンエンジンとディーゼルエンジンで大きく異なる。

#### 1.3.1 ガソリンエンジン車の排気後処理装置

ガソリンエンジンから排出される NO<sub>x</sub>, CO, HC の低減には、三元触媒<sup>(10),(11)</sup>が用いられる。図 1-3 に空燃比に対する三元触媒の NO<sub>x</sub>, CO, HC の変換効率を示す<sup>(12)</sup>。図 1-3 に示すように、三元触媒では、量論混合比（ガソリンの場合は 14.5~14.6）付近において、NO<sub>x</sub>, CO, HC の全てを高い効率で浄化することができる。NO<sub>x</sub> は無害な N<sub>2</sub>（窒素）に還元され、CO は CO<sub>2</sub> に、HC も CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O（水）に酸化される。ガソリンエンジンでは、エンジンでの燃焼を理論空燃比の 14.6 付近に制御することで、排気後処理装置に三元触媒を用いることが可能となり、排出ガスを効率的に浄化することが可能となる。

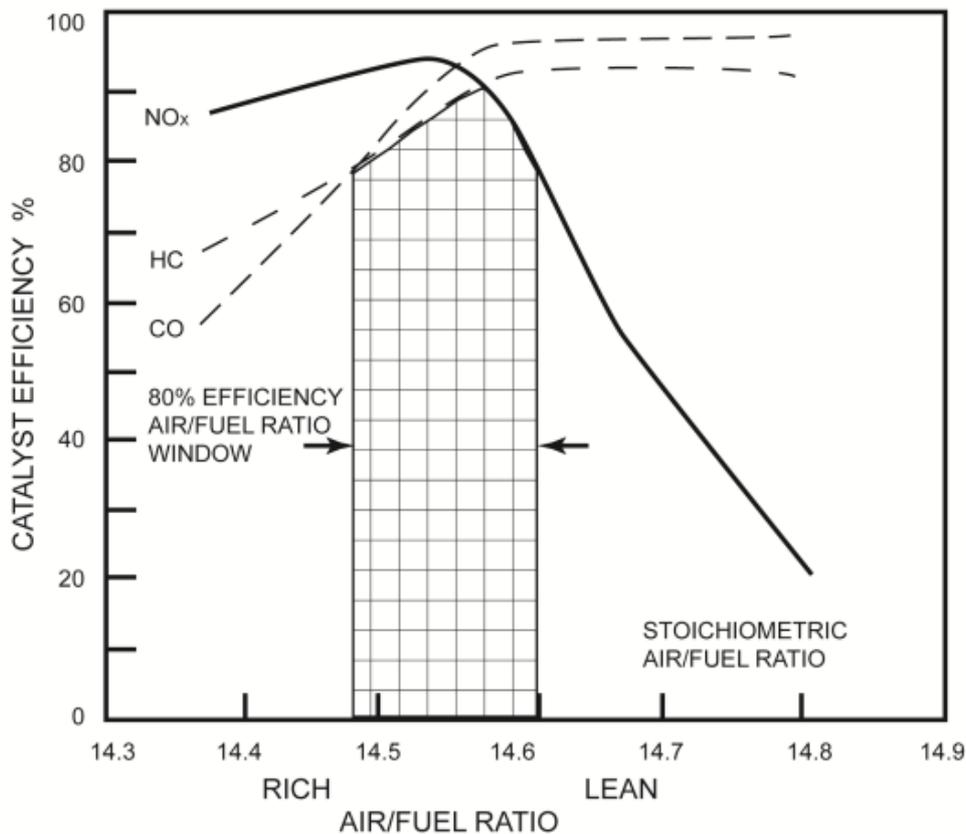


Fig. 1-3 Conversion efficiency for NO, CO, and HC for a three-way catalyst as a function of the air-fuel ratio. <sup>(12)</sup>

### 1.3.2 ディーゼルエンジン車の排気後処理装置

ディーゼルエンジンにおいても、ガソリンエンジンと同様、NO<sub>x</sub>、CO、HC の低減が課題となる。しかしながら、ディーゼルエンジンの排気後処理においては、ガソリンエンジンのように三元触媒を用いてこれらを浄化することができない。これは、ディーゼルエンジンではその燃焼特性上、空燃比が大きい（リーン）領域での燃焼が主であるため、排出ガス中に O<sub>2</sub>（酸素）が多く存在することが原因である。O<sub>2</sub> 雰囲気下では、三元触媒による NO<sub>x</sub> の N<sub>2</sub> への還元が不可能となる。なお、ガソリンエンジンにおいても、リーンバーンエンジンなどの排出ガス中に O<sub>2</sub> が多く存在する場合には、三元触媒を用いた NO<sub>x</sub>、CO、HC の同時低減はできない<sup>(13)</sup>。

このため、3成分の同時低減が不可能なディーゼルエンジンの排気後処理装置では、NO<sub>x</sub>、CO、HC のうち、NO<sub>x</sub> と CO、HC とで別々の方法で浄化されるのが一般的である。CO、HC については、DOC (Diesel Oxidation Catalyst ; ディーゼル酸化触媒) と呼ばれる酸化触媒を用いて酸化処理をすることで、比較的簡単に浄化することが出来る。DOC には、Pt (白金) や Pd (パラジウム) など触媒酸化性能の高い貴金属触媒をハニカム状の基材にコートしたものが用いられることが多い<sup>(14), (15)</sup>。代表的な DOC を図 1-4 に示す。



Fig. 1-4 Typical examples of a metal foil catalyst substrate (left) and an extruded cordierite substrate (right). <sup>(15)</sup>

ディーゼルエンジンにおいては、NO<sub>x</sub> の浄化が大きな課題であり、N<sub>2</sub> に還元することが基本的な浄化のコンセプトであるが、その還元方法については以下に示す幾つかの手法が研究されてきている。以下、1.3.2.1～1.3.2.3 に代表的な NO<sub>x</sub> 浄化システムを示す。

### 1.3.2.1 LNT (Lean NOx Trap) システム

LNT (Lean NOx Trap) システムは、排出ガス中の NOx を触媒上に吸着させたのちに、N<sub>2</sub>へ還元するシステム<sup>(16),(17)</sup>で、NSC (NOx Storage Catalysts) という名称でも知られている。LNT による NOx 浄化の概念図を図 1-5<sup>(18)</sup>に示す。エンジンから排出される窒素酸化物 (主に NO) は、NO<sub>2</sub>に酸化され、硝酸塩として触媒上に吸着される。硝酸塩として NO<sub>2</sub> を十分に吸着させたのち、燃焼制御により空燃比が低くなる (燃料リッチになる) ように変化させ、排出ガス中の HC 濃度を高くすることで、HC を還元剤として、触媒上で NO<sub>2</sub> を N<sub>2</sub> に還元する。LNT は、DOC (Diesel Oxidation Catalyst ; ディーゼル酸化触媒) や DPF (Diesel Particulate Filter ; ディーゼル微粒子捕集フィルタ) とともに用いられることが多い<sup>(19)</sup>。

LNT システムの欠点として、NOx を浄化するために燃料由来の HC を用いることから、燃費の悪化を伴うこと、燃料中に含まれる硫黄被毒に弱いことが挙げられる。燃費悪化については、例えば Mital ら<sup>(20)</sup>の NOx 吸着装置では、95%の NOx 浄化率を達成するために、通常運転の 7 %増の燃費悪化を伴っている。また、LNT システムにおいては、硫黄成分も NOx 吸着サイトに効率的に吸着してしまうという特性があり、触媒での NOx 浄化を妨げてしまう。吸着した硫黄は触媒に強く結合し、除去するためには、触媒を 600°C程度まで昇温する必要がある。日本における燃料中の硫黄成分量は 2007 年以降 10 ppm 以下の低レベルとなっている<sup>(21)</sup>ものの、長期間の使用によって硫黄による触媒被毒が進行し、NOx 浄化効率が著しく低下することが知られている。

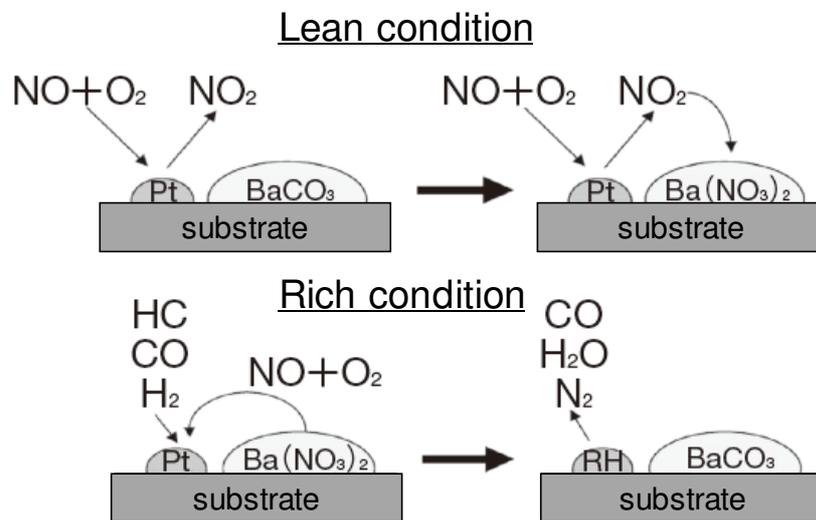


Fig. 1-5 Schematic of diagram of the mechanism of NOx reduction over the LNT catalyst. <sup>(18)</sup>

### 1.3.2.2 HC-SCR (Hydrocarbon-Selective Catalytic Reaction) システム

HC-SCR (Hydrocarbon-Selective Catalytic Reaction) システムは、SCR 触媒が設置された排気管の上流に軽油燃料インジェクタを追加し、排出ガス中に噴射された軽油燃料から分解生成する HC を還元剤として NO<sub>x</sub> を還元するシステム<sup>(22),(23)</sup>である。HC-SCR 触媒上での NO<sub>x</sub> 還元反応の概念図<sup>(24)</sup>を図 1-6 に示す。エンジンの運転に使用する燃料を NO<sub>x</sub> の還元剤として使用するため、後述する尿素 SCR システムと比較して、定期的に尿素水補充する必要がなく、メンテナンスの手間を省ける特徴がある。また、尿素タンクや尿素水噴射装置が不要になるため、設置スペースや搭載コストの面でも、尿素 SCR システムよりも有利である。

一方で、HC-SCR システムではその原理上、酸素が残存する排出ガス中に燃料を噴射するため、Pt や Pd を含む酸化力の高い貴金属触媒を用いる場合には、図 1-7<sup>(25)</sup>に示すように、触媒温度が 250℃よりも高温になると供給 HC が酸化され、HC が NO<sub>x</sub> の還元に使われずに NO<sub>x</sub> 浄化率が低下してしまう。このため、HC-SCR システムは使用可能な温度域が限られるという課題がある。また、その NO<sub>x</sub> 浄化率も最大で 30~40%程度であり、大幅な NO<sub>x</sub> 浄化は期待できないという課題も残されている。

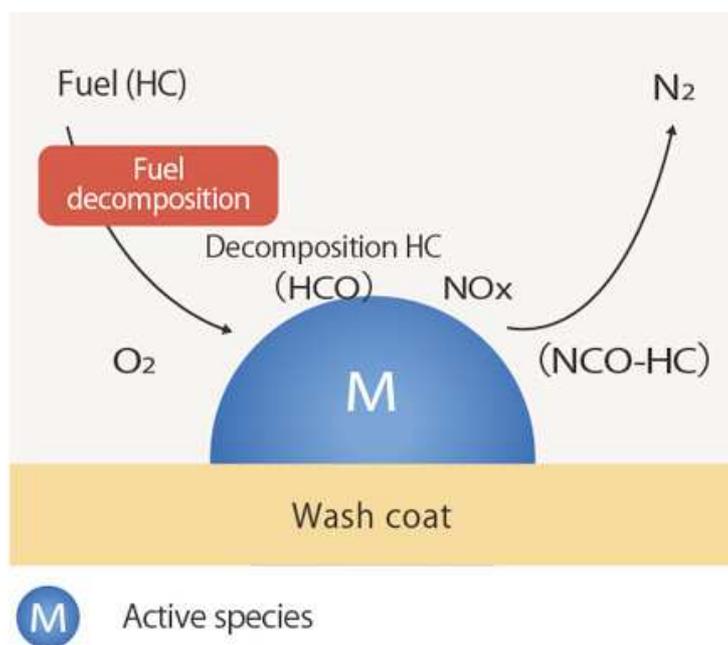


Fig. 1-6 Schematic of diagram of the mechanism of NO<sub>x</sub> reduction over the HC-SCR catalyst.<sup>(24)</sup>

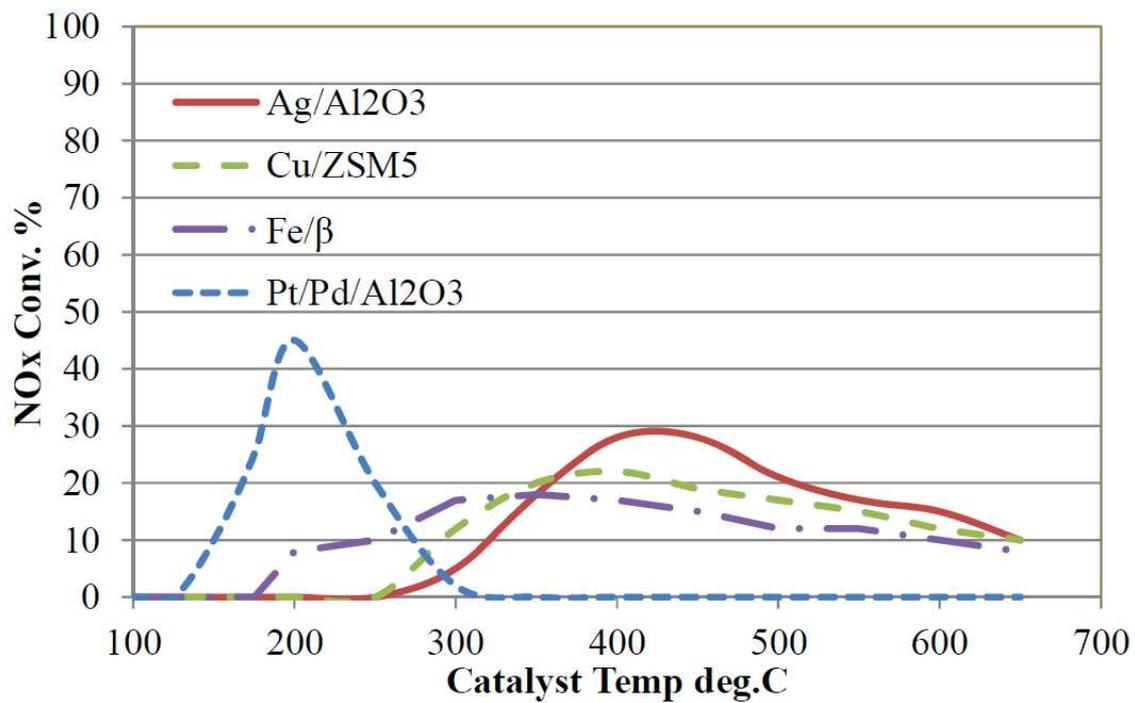


Fig. 1-7 Temperature dependence of NO<sub>x</sub> conversion among various HC-SCR catalysts. <sup>(25)</sup>

### 1.3.2.3 尿素 SCR (Urea-Selective Catalytic Reaction) システム

尿素 SCR システムは、排出ガス中に尿素水を噴射し、尿素水から生成する  $\text{NH}_3$  を用いて、触媒上で  $\text{NO}_x$  を無害な窒素に還元するシステム<sup>(26)</sup>である。尿素水より生成する  $\text{NH}_3$  が、酸化反応などその他の化学反応に比べ、 $\text{NO}_x$  と選択的に反応するため、SCR 反応 (Selective Catalytic Reduction) と称される。また、還元剤に  $\text{NH}_3$  ガスではなく尿素水が利用される理由は、 $\text{NH}_3$  ガスには毒物及び劇物取締法で劇物に指定されるほどの高い毒性があるためであり、安全性の観点から無害な尿素水が用いられている。代表的な尿素 SCR システムの構成例を図 1-8<sup>(27)</sup>に示す。

尿素 SCR システムは、システムの搭載に費用がかかる点や尿素水供給設備などのインフラの整備が必要な点などがデメリットである。しかしながら、尿素水噴射制御の最適化により 90%以上の高い  $\text{NO}_x$  浄化率を確保することができるため<sup>(28)</sup>、エンジンの燃焼制御では、燃焼ガス中の  $\text{NO}_x$  低減とトレードオフの関係にある燃費改善と PM 低減に注力することができる。近年では、尿素水の供給インフラも整備されつつあり、ディーゼル自動車の排出ガス規制が厳しくなることを踏まえると、最も有力なディーゼルエンジンの排気後処理装置であるといえる。

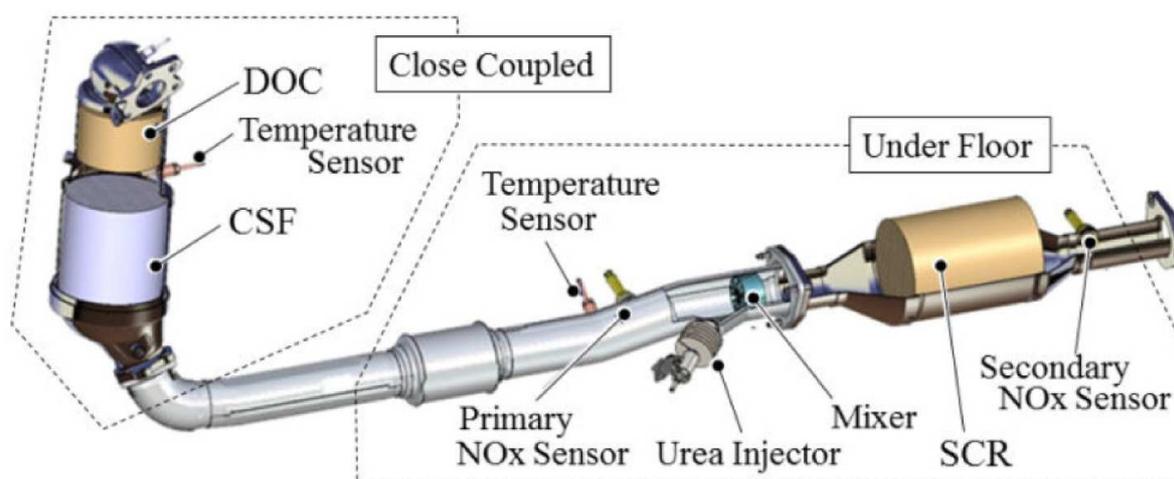


Fig. 1-8 Schematic of typical layout of Urea-SCR system. <sup>(27)</sup>

## 1.4 尿素 SCR システムと HNCO (イソシアン酸)

尿素 SCR システムでは、排気管内に尿素水を噴射することで、NO<sub>x</sub> の還元剤の NH<sub>3</sub> を生成する。図 1-9 に示すように、噴射された尿素水は、①尿素水中の水分が蒸発し、②尿素が熱分解により NH<sub>3</sub> と HNCO (イソシアン酸) を生成 (R1-2)、さらに HNCO が加水分解反応を起こして NH<sub>3</sub> を生成 (R1-3) するものと考えられている<sup>(29),(30)</sup>。



生成した NH<sub>3</sub> は SCR 触媒上で、Standard SCR 反応 (R1-4)、Fast SCR 反応 (R1-5)、Slow SCR 反応 (R1-6) と呼ばれる反応により NO<sub>x</sub> を還元し N<sub>2</sub> を生成するとされている<sup>(31)-(34)</sup>。

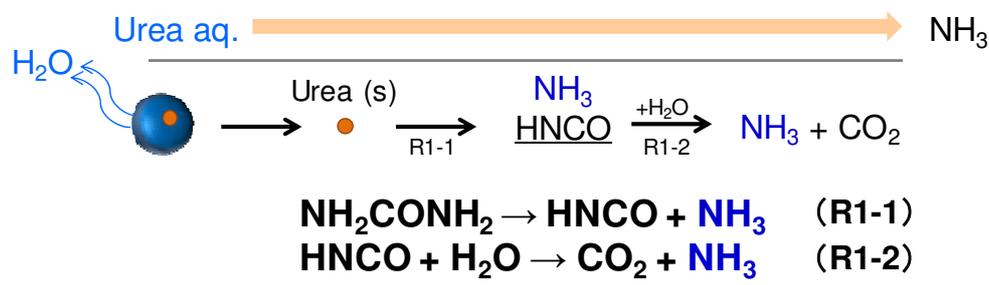


Fig. 1-9 Schematic of NH<sub>3</sub> formation from Urea.

尿素 SCR システムの設計にあたっては、NO<sub>x</sub> の還元剤である NH<sub>3</sub> 量を把握する必要がある。つまり、尿素からの NH<sub>3</sub> 生成量を把握することが必要であり、尿素からの NH<sub>3</sub> 生成過程における中間生成物である HNCO の加水分解反応を把握することは重要である。また、HNCO は排気管や触媒上の尿素由来デポジット形成の原因物質となっている可能性もあり<sup>(35)</sup>、HNCO の加水分解反応は尿素 SCR システムの信頼性確保の観点からも注目されている。さらに、HNCO は、2018 年 10 月に行われた欧州の Post EURO6 規制の検討会において規制対象ガスの候補に検討される<sup>(36)</sup>など、近年、HNCO に対する関心が高まっている。

## 1.5 HNCO について

HNCO は尿素の分解過程で生成する中間生成物であり、質量数 43.0, 沸点 23.5°C, 融点-86°Cで常温では安定なガスとして存在する<sup>(37)</sup>. 毒性を有しており<sup>(38)</sup>, 取り扱いには注意が必要である. 水と加水分解反応して, NH<sub>3</sub> と CO<sub>2</sub> を生成するほか, イソシアン酸は, -30°C以上では非常に反応性が高く<sup>(39)</sup>, 重合反応等によりシアヌル酸 (HNCO の三量体: C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>) など様々な固体を生じることが知られている. その他, 尿素や尿素の分解により HNCO と共に生成する NH<sub>3</sub> と HNCO との反応による固体生成も提案されている. Bernhard ら<sup>(40)</sup>により示された, HNCO からの固体生成物の生成経路を図 1-10 に示す. これらの尿素や HNCO が関連する固体生成物が排気管内に析出する<sup>(41),(42)</sup>ことにより, 排気後処理システムの信頼性低下を招くおそれがある.

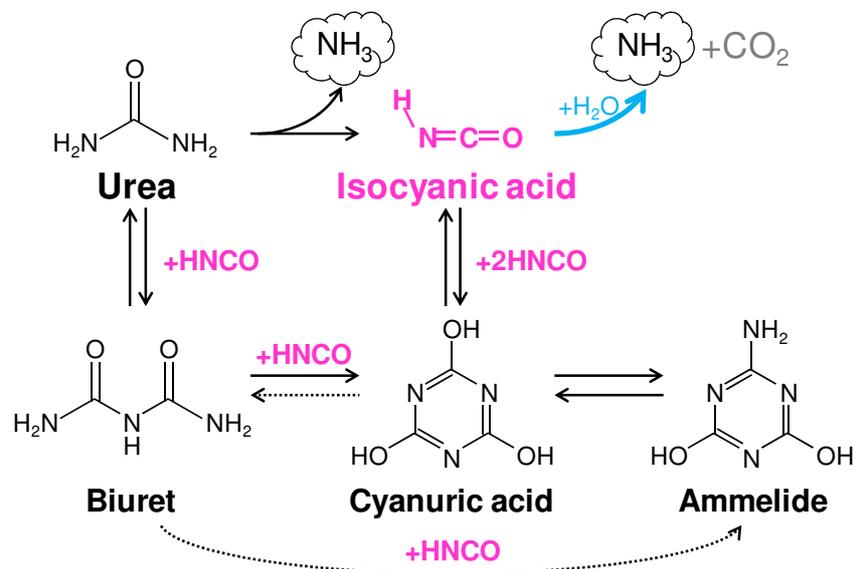


Fig. 1-10 Reaction pathway of HNCO, which is generated by a thermal decomposition of urea. <sup>(40)</sup>

このように HNCO に関わる研究は非常に重要と考えられるが, 加水分解反応を含む化学反応速度等は明らかとされていないのが現状である. この原因は, 実験に使用する HNCO や計測装置の濃度較正に用いる HNCO の入手の困難さにある. HNCO は反応性が高いため, 常温での保存が難しく, 国内では HNCO の標準ガスの販売もされていない. このため, HNCO 関連の研究を行うためには, 研究者自ら HNCO 標準ガスを生成する必要がある, その純度や HNCO の計測方法により研究の信頼性が左右されることとなる.

既往研究においても, 尿素水や尿素からの NH<sub>3</sub> 生成に関する研究は多く報告<sup>(43)-(45)</sup>されているが, HNCO に関わる研究では, とくに HNCO の純度や計測精度が重要となる, 加水分解反応速度式や反応速度定数について言及されているもの<sup>(46),(47)</sup>は少ない. 既往の研究では, Yim らが気相における HNCO の加水分解反応速度定数を提案

している<sup>(46)</sup>。彼らは、尿素水の蒸発、分解から生成する HNCO を用いて、HNCO の加水分解反応速度を測定し、反応速度定数を決定している。この値は様々な化学反応シミュレーションソフトなどで使用されている。しかしながら、Yim らの実験手法の場合、試料ガス中に HNCO 以外の尿素由来の不純物ガスが混入してしまうことが避けられず、反応速度の測定に不正確さをもたらす可能性がある。また、彼らが論文中で記しているように、提案されている反応速度定数は、使用された実験装置固有の問題による測定誤差（論文中では測定誤差には言及されていない）を含んでいるものと考えられる。

HNCO 加水分解反応速度を明らかとするためには、安定的に HNCO ガスを発生可能な装置を構築し、これから得られる HNCO を用いて、計測装置の濃度較正や実験を行う必要がある。

## 1.6 本研究の目的

以上の背景より、本研究では、安定的に H<sub>2</sub>CO ガスを発生可能な装置を構築することで、尿素からの NH<sub>3</sub> 生成過程において明らかとされていない、H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度を明らかとすることを目的とした。

## 1.7 本論文の構成

本論文では、第 1 章の序章以降、以下の構成で論理展開を行う。第 2 章では、H<sub>2</sub>CO ガス発生装置の構築と濃度較正について説明する。第 3 章では第 2 章で構築した H<sub>2</sub>CO ガス発生装置と H<sub>2</sub>CO 濃度計測手法を用いて、H<sub>2</sub>CO 加水分解反応速度を計測し、反応速度式の導出を行う。第 4 章では、H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度と、ディーゼル排出ガス中で想定される H<sub>2</sub>CO の副反応速度との比較を行い、副反応が NH<sub>3</sub> 生成に及ぼす影響度について述べる。第 5 章では、本研究で得られた知見が尿素 SCR システムにおける NH<sub>3</sub> 生成量や NO<sub>x</sub> 浄化率に及ぼす影響を調査するため、得られた化学反応速度定数や知見を、市販の触媒の化学反応シミュレーションソフトに適用した。そして最後に、第 6 章にて結言を述べる。

## 参 考 文 献

- (1) 環境省, 「最近の微小粒子状物質 (PM2.5) による大気汚染への対応」, 微小粒子状物質 (PM2.5) に関する専門家会合, 2013.
- (2) European Environment Agency, "Air pollution sources", 2017.
- (3) European Environment Agency, "Energy and Air Pollution", World Energy Outlook 2016, Special Report, 2016.
- (4) 環境省, 「自動車 NOx・PM 法」とは, 自動車 NOx・PM 法の手引きパンフレット
- (5) Katherine O. Blumberg, Michael P. Walsh, Charlotte Pera. "Low sulfur gasoline & Diesel: the key to lower vehicle emissions", Meeting of the international council on clean transportation (ICCT), California, 2003.
- (6) THE INTERNATIONAL COUNCIL ON CLEAN TRANSPORTATION, EUROPEAN VEHICLE MARKET STATISTICS Pocketbook 2017/18.
- (7) Josh Miller, Li Du, Drew Kodjak. "IMPACTS OF WORLD-CLASS VEHICLE EFFICIENCY AND EMISSIONS REGULATIONS IN SELECT G20 COUNTRIES", 2017.
- (8) COMMISSION REGULATION (EU) 2017/1154, Official Journal of the European Union, 7 June 2017.
- (9) 国土交通省, <http://www.mlit.go.jp/common/001228743.pdf>
- (10) US Patents US3791143A
- (11) John J. Mooney. "The 3-Way Catalytic Converter: a) Invention and Introduction into Commerce - Impacts and Results, b) Barriers Negotiated, California Air Resources Board Chairman Invitational Seminar Series", October 9, 2007.
- (12) Eran Sher. Handbook of Air Pollution from Internal Combustion Engines: Pollutant Formation and Control, Academic Press. 1998.
- (13) 小沢 靖, 浦島 邦子. 「窒素酸化物排出低減用触媒技術の開発動向」, *科学技術動向* 2005 年 11 月号, 2005.
- (14) "Palladium Use in Diesel Oxidation Catalysts", *Platinum 2009*, Johnson Matthey, Royston UK, ISSN 0268-7305:39-41.
- (15) Martyn V. Twigg. "Catalytic control of emissions from cars", *Catal. Today* 163(1):33-41, 2011, doi:10.1016/j.cattod.2010.12.044.
- (16) Joseph Theis, Justin Ura, Christian G. Jr., Hungwen Jen, Eva Thanasiu, Yasmenia Graves, Akihide Takami, Hiroshi Yamada, Seiji Miyoshi. "The Effect of Ceria Content on the Performance of a NOx Trap", SAE Technical Paper 2003-01-1160, 2003.
- (17) Jim Parks, Vitaly Prikhodko, Mike Kass, Shean Huff. "Synergies of PCCI-Type Combustion and LeanNOx Trap Catalysis for Diesel Engines", SAE Technical Paper 2008-01-2493, 2008.
- (18) 中野 輝男, 「ディーゼルエンジン用 NOx 触媒」, *日本機械学会誌* 2007. 4, Vol. 110, No.1061, 2007.

- (19) Teuvo Maunula. "NO<sub>x</sub> Reduction with the Combinations on LNT and SCR in Diesel Applications", *SAE Int. J.* 2013-24-0161, 2013.
- (20) R. Mital, J. Li, S. C. Huang, B. J. Stroia, R. C. Yu, J. A. Anderson, Kenneth Howden. "Diesel Exhaust Emissions Control for Light Duty Vehicles", *SAE International Journal of Materials and Manufacturing*, 2003-01-0041, 2003.
- (21) 環境省, 今後の自動車排出ガス低減対策のあり方について (中央環境審議会大気環境部会自動車排出ガス専門委員会 第九次報告), 2008年1月.
- (22) 市橋保彦, 細谷満, 南川仁一, 平林浩, 小柳善武, 佐野類. 「尿素を必要としない中小型ディーゼル車用 NO<sub>x</sub>、PM 後処理システム」, 第11回新機械振興賞受賞者業績概要, 2013.
- (23) Matsuei Ueda, Akihiko Asano, Teruaki Kondo, Yoshihide Watanabe, Takao Fukuma, Yasuo Harada. "Optimization of Diesel Engine Aftertreatment System with a Model of Hydrocarbon Selective Catalyst Reduction (HC-SCR) and Evolutionary Programming", *SAE Technical Paper*, 2002-01-0954, 2002.
- (24) 株式会社キャタラーHP より引用 <https://www.cataler.co.jp>
- (25) Keiichi Hayashizaki, Takehiko Jibiki, Katsuji Inoue, Yoshitake Koyanagi, Satoshi Tanaka, Hirohumi Tongu, Hiroshi Hirabayashi, Shinya Sato. "Development of After-treatment System Using Diesel Fuel as Reducing Agent for NO<sub>x</sub> Reduction", *JSAE Technical Paper*, Vol.49, No.3, 2018.
- (26) Yutaka Murata, Sadahito Tokui, Soichiro Watanabe, Yasuhiro Daisho, Hisakazu Suzuki, Hajime Ishii. "Improvement of NO<sub>x</sub> Reduction Rate of Urea-SCR System by NH<sub>3</sub> Adsorption Quantity Control", *SAE Technical Paper* 2008-01-2498, 2008.
- (27) Hiroyuki Kojima, Michael Fischer, Hisao Haga, Naoki Ohya, Kensuke Nishi, Takuya Mito, and Naoko Fukushi. "Next Generation All in One Close-Coupled Urea-SCR System", *SAE Technical Paper*, 2015-01-0994, 2015.
- (28) 大聖 泰弘. 「最近の自動車の排気浄化と燃費改善に関する技術開発動向」, デンソーテクニカルレビュー, Vol.11, No.1, 2006.
- (29) Manfred Koebel, Martin Elsener, Michael Kleemann. "Urea SCR: A Promising Technique to Reduce NO<sub>x</sub> Emissions from Automotive Diesel Engines", *Catalysis Today*, vol.59, pp.335–345, 2000.
- (30) Manoj K. Sampath, Figen Lacin. "CFD Study of Sensitivity Parameters in SCR NO<sub>x</sub> Reduction Modeling", *SAE Technical Paper*, 2014-01-2346, 2014.
- (31) Massimo Colombo, Isabella Nova, Enrico Tronconi. "A Comparative Study of the NH<sub>3</sub>-SCR Reactions Over a Cu-zeolite and a Fe-zeolite Catalyst", *Catalysis Today*, Vol.151, Issues 3-4, pp.223–230, 2010.
- (32) Christian Winkler, Peter Flörchinger, Mallanagouda Patil, Jürgen Gieshoff, Paul Spurk, Marcus Pfeifer. "Modeling of SCR DeNO<sub>x</sub> Catalyst - Looking at the Impact of Substrate Attributes", *SAE Technical Paper*, 2003-01-0845, 2003.
- (33) Johann C. Wurzenberger, Roland Wanker. "Multi-Scale SCR Modeling, 1D Kinetic Analysis and 3D System Simulation", *SAE Technical Paper*, 2005-01-0948, 2005.

- (34) P. G. Blakeman, G. R. Chandler, G. A. John, A. J. J. Wilkins. "Investigations into NO<sub>x</sub> Aftertreatment with Urea SCR for Light-Duty Diesel Vehicles", *SAE Technical Paper*, 2001-01-3624, 2001.
- (35) Howard L. Fang, Herbert F. M. DaCosta. "Urea Thermolysis and NO<sub>x</sub> Reduction with and without SCR Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.46, pp.17-34, 2003.
- (36) "The European Commission's Science and Knowledge Service", Stakeholder event 24 October 2018: Preparing for the future European Emission Standards for Light and Heavy Duty Vehicles - Presentations.
- (37) David. J. Belson, Alec. N. Strachan. "Preparation and Properties of Isocyanic Acid", *Chemical Society Reviews*, 11, pp.41–56, 1982.
- (38) Preidt, Robert. "Chemical in Smoke May Pose Health Risk", My Optum Health Accu. Weather, 14 September 2011.
- (39) 浜田伯夫, 岩井正, 林晃一郎, 岡村誠三, イソシアン酸の放射線重合, 高分子化学, 第22巻, 第246号(1965).
- (40) Andreas M. Bernhard, Daniel Peitz, Martin Elsener, Alexander Wokaun, Oliver Kröcher. "Hydrolysis and Thermolysis of Urea and its Decomposition Byproducts Biuret, Cyanuric acid and Melamine over Anatase TiO<sub>2</sub>", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.115-116, pp.129-137, 2012.
- (41) Lifeng Xu, William Watkins, Rachel Snow, George Graham, Robert McCabe, Christine Lambert, R. O. Carter III. "Laboratory and Engine Study of Urea-Related Deposits in Diesel Urea-SCR After-Treatment Systems", *SAE Technical Paper*, 2007-01-1582, 2007.
- (42) Colin L. Weeks, Dan R. Ibeling, Sonia Han, Lindsey Ludwig, Ponnaiyan Ayyappan. "Analytical Investigation of Urea Deposits in SCR System", *SAE Technical Paper*, 2015-01-1037, 2015.
- (43) 古畑朋彦, 関直人, 新井雅隆, 高温雰囲気中における尿素の熱分解挙動, 日本機械学会論文集(B 編), 77 巻, 781 号(2011).
- (44) Peter M. Schaber, James Colson, Steven Higgins, Daniel Thielen, Bill Anspach, Jonathan Brauer. "Thermal Decomposition (Pyrolysis) of Urea in an Open Reaction Vessel", *Thermochimica Acta.*, 424, pp.131–142, 2004.
- (45) Maik Eichelbauma, Robert J. Farrautoa, Marco J. Castaldia. "The Impact of Urea on the Performance of Metal Exchanged Zeolites for the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> Part I. Pyrolysis and Hydrolysis of Urea over Zeolite Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.97, pp.90-97, 2010.
- (46) Sung D. Yim, Soo J. Kim, Joon H. Baik, In-Sik Nam. "Decomposition of Urea into NH<sub>3</sub> for SCR Process", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, pp.4856–4863, 2004.
- (47) Michael Kleemann, Martin Elsener, Manfred Koebel, Alexander Wokaun. "Hydrolysis of Isocyanic Acid on SCR Catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, pp.4120-4126, 2000.

## 第2章 HNCO ガス発生装置の構築と濃度較正

### 2.1 緒言

一般的に自動車の排出ガス計測では、CO、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 濃度計測に NDIR (Nondispersive Infrared ; 非分散型赤外線吸収法) が、NO<sub>x</sub> 濃度計測には CLD (Chemi-luminescent Detector ; 化学発光分析計) または HCLD (Heated Chemi-luminescent Detector ; 加熱化学発光分析計) が用いられる。また、HC 濃度計測には HFID (Heated Flame Ionization Detector ; 加熱型水素炎イオン化分析計) が用いられる<sup>(1)</sup>。以下に、それぞれのガス分析計の原理<sup>(2)</sup>を示す。

#### (1) NDIR<sup>(2)</sup>

CO、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> などの分子は、その成分に応じて固有の波長領域の赤外線を吸収する。この性質を利用し、赤外吸収スペクトルを検出することで、その吸光度から試料ガスの成分と濃度を計測することができる。NDIR は、連続測定が可能であるため、過渡運転時の排出ガス挙動の計測が求められる自動車の排出ガス計測に適している。

ただし、その計測原理上、共存ガスに計測対象のガス成分と同じ波長領域に赤外吸収のあるガスが存在する場合には、干渉影響を受けて計測誤差を生じるため、他成分ガスの干渉影響を受けない吸収線を選択して計測を行う必要がある。

#### (2) CLD, HCLD<sup>(2)</sup>

化学反応により励起状態となった原子または分子は、励起状態から基底状態に戻る時に光子を放出する。この性質を利用した分析計が CLD である。例えば、NO を含む試料ガスに O<sub>3</sub> を添加すると、NO は O<sub>3</sub> と化学反応を起こして励起状態の NO<sub>2</sub> となる。この励起状態から基底状態に戻る際のエネルギー補償として光子が放出されるが、放出される光子量は NO 量に比例するため、光子を検出することで NO 濃度の計測が可能となる。HCLD は CLD と基本構造は同じであり、検出器までの試料ガスラインが水の凝縮を防ぐために加熱されているものである。

#### (3) FID, HFID<sup>(2)</sup>

水素炎中に HC を含む試料ガスを導入すると、試料ガスの HC から CHO<sup>+</sup>イオンが生成する。水素炎中に導入される HC は、ほぼ全量が CHO<sup>+</sup>イオンとなるため、CHO<sup>+</sup>イオンを検出することで、HC 濃度の計測することが可能となる。なお、ディーゼルエンジンの排出ガス計測では、高沸点の炭化水素を含む計測もできるよう、試料ガスラインを公定法<sup>(3)</sup>に定められた 190±10 °C に保つよう加熱する HFID が用いられる。

本研究では、HNCO の加水分解反応速度を明確にするために、反応速度定数を得ることを目的としており、HNCO 濃度の定量計測が求められる。また、将来的に、他の排出ガス成分と同時に、HNCO 濃度が計測できるよう発展<sup>(4)</sup>可能な計測方法であると、利便性が高く、今後の自動車排出ガス計測における HNCO 計測にも貢献できると考えられる。

HNCO の加水分解反応速度を計測するために、反応中のガス濃度の過渡変化を定量計測できること、自動車の排出ガス中に含まれる他の成分と同時に、HNCO 濃度を定量計測すること、さらに HNCO には中赤外に吸収がある<sup>(5)</sup> ことを考慮すると、赤外線を用いたフーリエ変換赤外分光光度計 ; **Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)** による計測が有力と考えられる。FT-IR は、試料ガスの中赤外領域の吸収スペクトルを測定し、これを多変量解析することで、多成分のガス濃度変化を同時、かつ連続的に計測できる分析計である<sup>(6)</sup>。自動車排出ガス計測用の FT-IR はすでに市販されており<sup>(7),(8)</sup>、これを応用することで、自動車排出ガス計測における HNCO 計測への発展も期待される。FT-IR の計測原理等の詳細については 2.2.2 (1) に記す。

FT-IR での HNCO 濃度計測にあたっては、既知の濃度の HNCO ガス (標準ガス) が必要となるが、HNCO の標準ガスが市販されていないなどの問題から、FT-IR による HNCO 濃度の計測方法は確立されていないのが現状である。このため、本研究では、HNCO の安定発生装置を構築し、これから発生する HNCO を用いて、実験および FT-IR による HNCO の定量計測方法を確立した。

なお、HNCO/N<sub>2</sub> ガス中に含まれる HNCO 計測は、質量分析計を用いても可能である。本研究でも、四重極型の質量分析計を搭載した陽子移動型質量分析計 ; **Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer (PTR-MS)** を用いて HNCO の発生確認を行った (2.2.2 (1)参照)。ただし、四重極型の質量分析計はマススペクトル取得には数秒を要し、低時間分解能であることから、一般的な自動車用排出ガス計測にはあまり用いられない。

また、試料ガスが HNCO と不活性ガスのみで、連続計測を必要としない HNCO/N<sub>2</sub> ガス中に含まれる HNCO 計測場合には、イソシアネート計測チューブなどを用いたバッチ式の計測も可能である。本研究でも、定常状態で発生する HNCO/N<sub>2</sub> ガス中に含まれる HNCO 濃度を確認するために使用した (2.2.2(3)参照)。

## 2.2 実験装置方法

### 2.2.1 HNCO 発生装置の構築

HNCO の生成方法については幾つかの手法<sup>(9),(10)</sup>が報告されている。Kleemann ら<sup>(9)</sup>は、直径 27 mm、長さ 600 mm のステンレス管に小さな鉄球とシアヌル酸の粉末を入れ、加熱することで 100~1000 ppm の HNCO ガスを発生させている。シアヌル酸は HNCO の三量体であり、図 2-1 に示すような平衡状態<sup>(11)</sup>にあり、この方法は理論上、温度を管理することで HNCO ガスを発生可能であるが、一定濃度の HNCO を安定して発生させるためには、厳密な温度管理が必要となる。また、その発生原理上、発生する HNCO ガスには不純物としてシアヌル酸の蒸気が含まれることが避けられない。FT-IR の HNCO 濃度校正ガスや化学反応速度の計測に用いることを考慮すると、不純物を含まない HNCO を安定して発生させる方法が必要である。

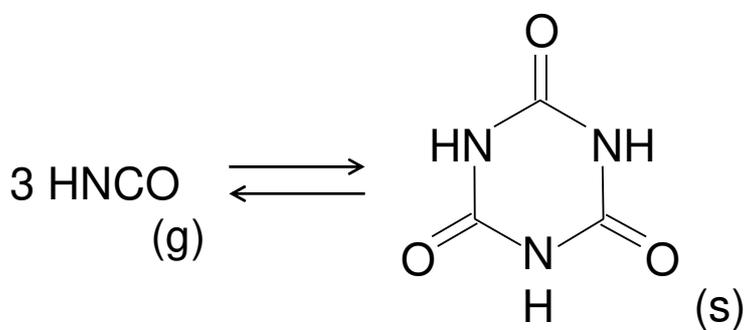


Fig. 2-1 Equilibrium between HNCO and Cyanuric acid.

Yim ら<sup>(10)</sup>は尿素水を電気炉に噴射して蒸発させ、尿素の熱分解により生成する HNCO ガスを実験に利用している。この手法では、尿素の熱分解の際に HNCO と共に生成する NH<sub>3</sub> や尿素蒸気、水蒸気などが試料ガス中に含まれることとなる。Kleemann らの手法と同様、発生する HNCO には不純物が含まれると考えられ、FT-IR の HNCO 濃度校正ガスとして用いること、および HNCO 加水分解反応速度の計測を行うことを考慮すると、不純物を含まない HNCO を得られる手法が必要となる。

そこで本研究では、FT-IR の HNCO 濃度校正ガスおよび HNCO 加水分解反応速度計測に利用可能な HNCO を得るために、HNCO 発生装置を構築した。

本研究では Kleemann ら<sup>(9)</sup>の実験と同様, HNCO の原料にはシアヌル酸を用いた。ただし, 既往研究とは異なり, シアヌル酸の熱分解により生成した HNCO をそのまま実験に用いているのではなく, 発生した HNCO を $-78^{\circ}\text{C}$ に急速冷却し, HNCO を液体状態でコールドトラップした。これにより, シアヌル酸の加熱により発生する混合ガスから HNCO のみを蒸留することが可能となる。この液体 HNCO にボンベから得られる  $\text{N}_2$  ガス ( $\text{G1: 99.99995\%}$ ) を流通させることで, HNCO/ $\text{N}_2$  ガスが得られる。本装置では, HNCO の蒸気圧に応じた HNCO/ $\text{N}_2$  ガスを取得することが可能である。

本研究で用いた液体 HNCO 生成装置の概略を図 2-2 に示す。本装置は 3 つのヒータとコールドトラップ ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) から構成されている。HNCO の原料には, 東京化成工業製の純度 98.0%以上のシアヌル酸を使用した。シアヌル酸を外径 1 インチ, 長さ 600 mm のステンレス管内に約 20 g 設置し, ヒータ 1 により  $350^{\circ}\text{C}$  で加熱した。シアヌル酸の融点は  $330^{\circ}\text{C}$ <sup>(12)</sup>であるため, シアヌル酸はステンレス管内で昇華する。昇華したシアヌル酸ガスは  $600^{\circ}\text{C}$ に加熱されたヒータ 2 に達し, 熱分解により HNCO を生成する。ここで生成する HNCO は高濃度であり, 温度が低下すると重合して再びシアヌル酸を生成するため,  $350^{\circ}\text{C}$ のヒータ 3 内で予熱した  $\text{N}_2$  ガスで希釈し, シアヌル酸への重合反応を抑制しながら $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却したコールドトラップへ導入した。コールドトラップへ導入された HNCO は急冷され, 無色透明の液体状態で捕集される(図 2-3 参照)。この液体 HNCO を  $\text{N}_2$  でバブリングすることにより HNCO ガスを発生させた。

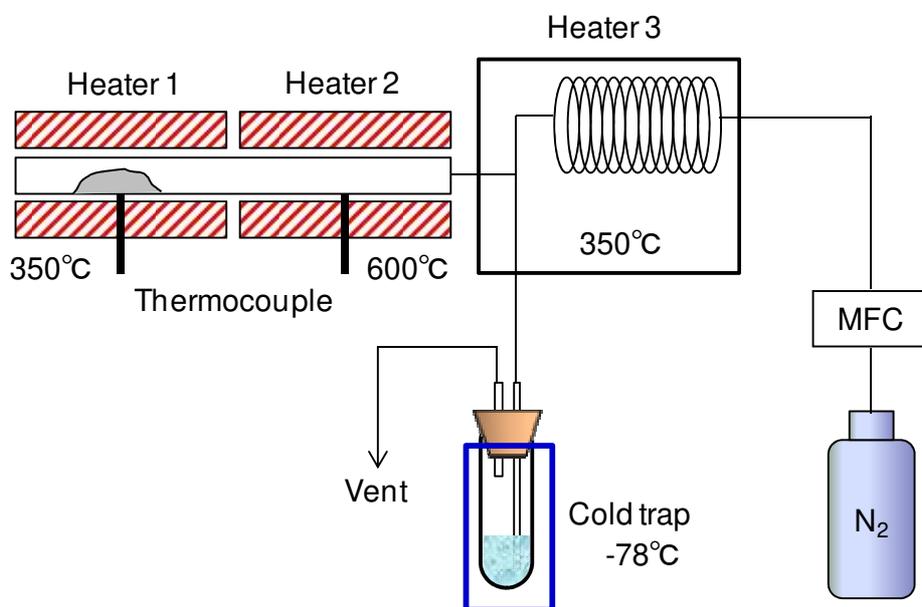


Fig. 2-2 Schematic of HNCO generator.



Fig. 2-3 HNCO collected in liquid phase.

## 2.2.2 HNCO の定量計測用実験方法の構築

HNCO の定量計測法を確立するために、本研究で用いた実験装置の概略を図 2-4 に示す。装置は混合ガス発生部とガス測定部で構成される。装置概略図の左側にはガス発生部が示されており、混合ガス希釈用の  $N_2$  ライン、 $H_2O$  添加ライン、 $N_2$  バブリングによる HNCO 添加ラインがあり、さらに必要に応じて他成分ガスを加えることができる。HNCO は前節で示した装置で生成したものをを用いた。各ガスはマスフローコントローラで流量を調整し、濃度を制御した。HNCO を含む各種サンプルは、実験内容に応じて、各種計測装置で濃度、吸収スペクトルを計測した。

本研究では、FT-IR による HNCO の定量計測用実験方法を構築するため、HNCO の発生確認 (2.2.2 (1))、多成分ガス共存下での FT-IR による HNCO 計測のための最適波長の検討 (2.2.2 (2))、および HNCO 計測装置の濃度較正 (2.2.2 (3)) を実施した。

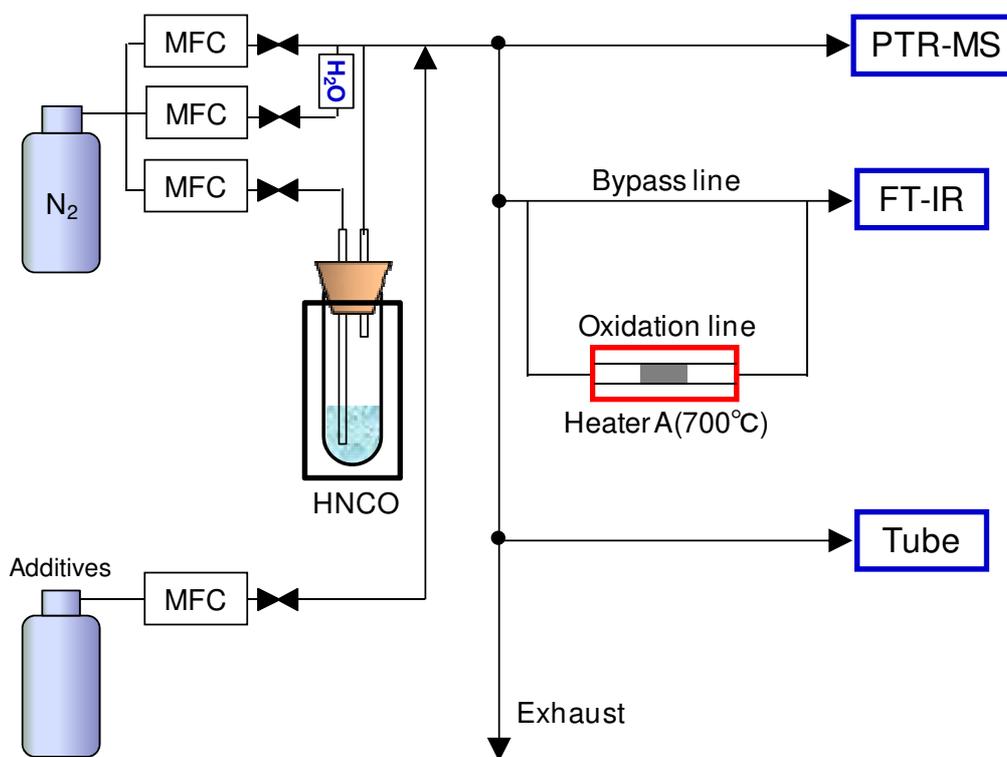


Fig. 2-4 Schematic of experimental apparatus.

## 2.2.2 (1) HNCO の発生確認方法

HNCO の発生確認にあたっては、陽子移動型質量分析計；Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer (PTR-MS) を用いて、発生する HNCO の純度および HNCO 以外の生成物の有無を確認した。また、FT-IR を用いて得られた赤外吸収スペクトルから、HNCO および HNCO 以外の生成物の有無を確認した。

PTR-MS と FT-IR の計測原理について、2.2.2 (1)-1、2.2.2 (1)-2 に記述する。

### 2.2.2 (1)-1 PTR-MS について

PTR-MS はドリフトチューブ、イオン源、質量分析計から成る。本研究で使用した PTR-MS (Ionicon Analytik 社製) の外観を図 2-5 に、PTR-MS の概念図<sup>(13)</sup>を図 2-6 に示す。PTR-MS 内部のドリフトチューブ内は真空ポンプで低圧 (~2 mbar) に維持されている。ホロカソード放電によって純水から生成された  $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンおよび試料ガスは、負圧によりドリフトチューブ内の導入される。ドリフトチューブは印加されており、 $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンが電場により加速されることで、 $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンと試料ガスとの衝突が起きる。これにより、両者の間で陽子移動反応が起き、生成する陽子化分子を質量分析計で計測することで、試料ガス中のガス成分を特定できる。

試料ガス濃度が  $\text{H}_3\text{O}^+$  イオン濃度よりも十分に低い場合には、陽子移動反応は、 $\text{H}_3\text{O}^+$  イオン濃度に依らない擬一次反応とみなすことができ、 $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンとの衝突により生成する陽子化分子数は、試料ガス中のガス成分の濃度に比例する<sup>(13)</sup>。生成する陽子化分子および  $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンは、四重極により質量数ごとに分級され、二次電子増倍管にてそのイオン量を計測することで、質量スペクトルを取得することができる。標準ガスを用いて、陽子化分子数とガス濃度の検量線を取得することで、計測した陽子化分子から試料ガス中のガス成分の濃度を計測することもできる。

本研究では、発生させる試料ガスの HNCO の純度を確認するために PTR-MS を用いており、HNCO/ $\text{N}_2$  ガスを PTR-MS に流通させて質量スペクトルを取得し、全信号強度に対する HNCO の信号強度の比から、発生する HNCO の純度を確認した。



Fig. 2-5 PTR-MS manufactured by Ionicon Analytik.

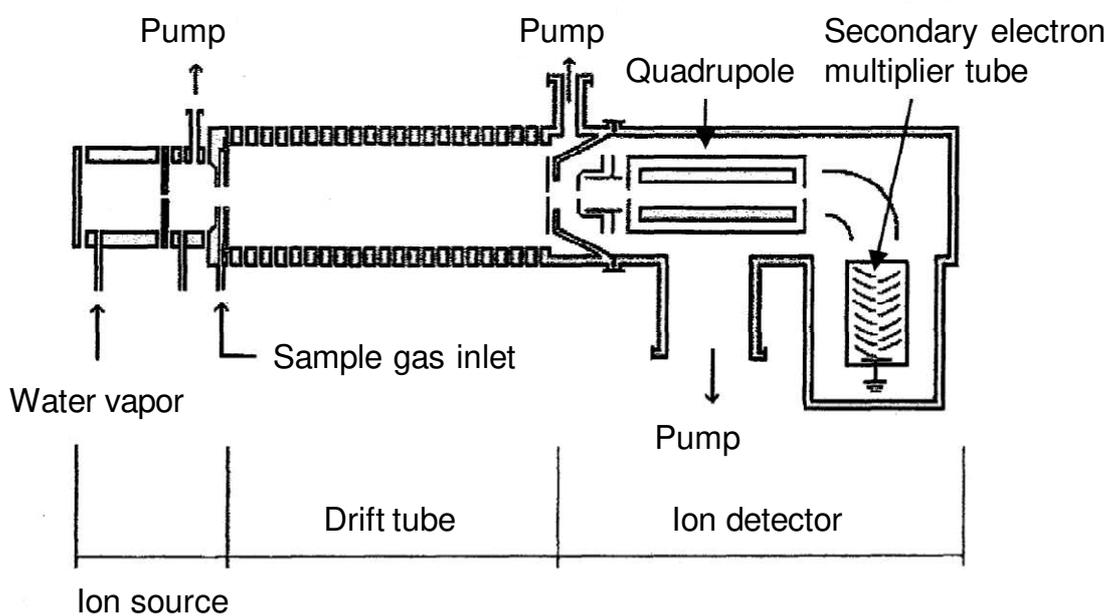


Fig. 2-6 Principle of measurement of PTR-MS <sup>(13)</sup>.

## 2.2.2 (1)-2 FT-IR について

FT-IR は，フーリエ変換赤外分光光度計；Fourier Transform Infrared Spectrometer の略称である．本研究で用いた FT-IR は透過型の FT-IR であり，ガスセル中の試料ガスに赤外線を照射し，ガスを通じた赤外線を計測することで，その吸光度を測定する．これにより，ガスセル内のガス種およびガス濃度を決定することができる．

赤外線照射により得られる赤外吸収スペクトルは，ガスセル内のガス種の分子振動および回転によって吸収の生じる振動回転スペクトルである．したがって，双極子モーメントの変化を起こす分子については，赤外線の照射により生じる吸収スペクトルより，その分子を特定することが出来る<sup>(14)</sup>．一方で， $N_2$  や  $O_2$  などに代表される双極子モーメントを持たないガス種については，赤外吸収がないため，この手法では計測することができない．FT-IR では，試料ガスをガスセルに通過させて赤外線を照射し，吸収された赤外スペクトルを，各成分ガスの赤外スペクトルを用いて多変量解析することで，ガスセル内に含まれる複数のガス種の特特定が可能となる．図 2-7 に HNC $O$ （非直線型の 4 原子分子）の 6 つの基準振動を示す<sup>(15)</sup>．HNC $O$  を含む試料ガスを透過した赤外吸収スペクトルは，図 2-7 の各波数において HNC $O$  濃度に応じた吸収が計測することとなる．

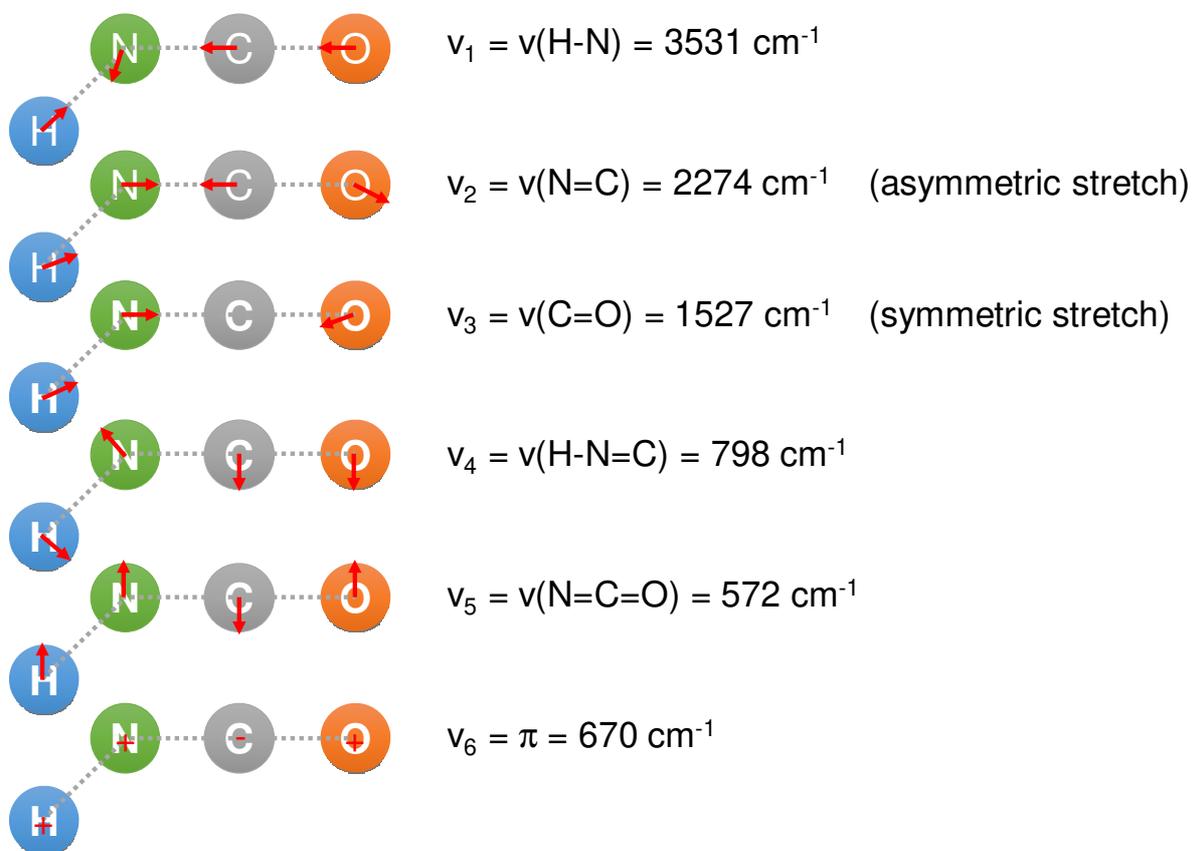


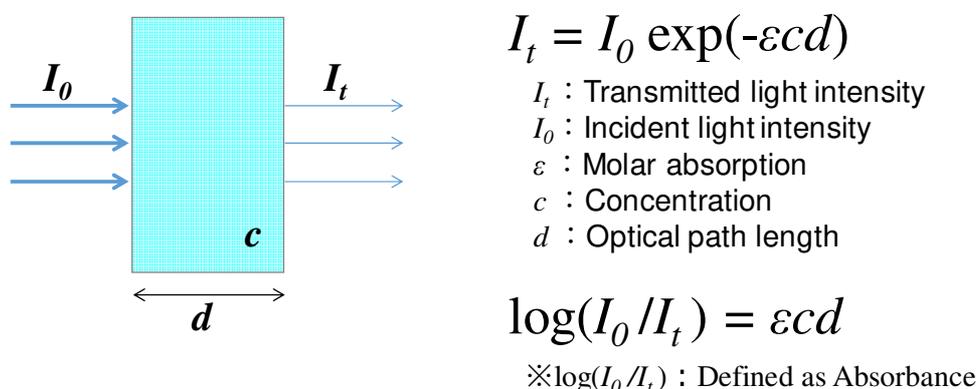
Fig. 2-7 Molecular vibration of HNC $O$  <sup>(15)</sup>.

FT-IR による計測において、試料ガス中の各ガス種の濃度は、各ガス種の吸収スペクトルの強度から決定することができる。「一様な希薄混合ガスにおいて、吸光度は光が透過する長さ（光路長）に比例する」という Lambert の法則と、「一定厚さの層（光路長）を通過する光の強度の減少はモル濃度に比例する」という Beer の法則を合わせた Lambert-Beer の法則<sup>(16)</sup>によれば、吸光度は、ガス濃度とセルの光路長に比例する（図 2-8 参照）。したがって、光路長が一定の場合、吸光度とガス濃度の関係を決定する比例定数を取得することで、吸光度からモル濃度を計測することが可能となる。

このように、ガス種およびガス濃度を決定できる FT-IR であるが、FT-IR はその計測原理上、同じ波長の吸収をもつ他の成分が共存する場合に、他の分子の吸収線が干渉し、誤差を生じるという欠点がある。このため、ガス種およびガス濃度の決定にあたっては、予め試料ガス内のガス種を予測して吸収スペクトルの多変量解析を行うこと、ガス濃度の決定にあたっては、直線性の良い吸光度とモル濃度の検量線を用意することが重要である。

本研究では、Nicolet 社製の FT-IR（NEXUS470）を用いた。使用した FT-IR の外観を図 2-9 に示す。ガスセルには、光路長 2 m、体積 190 cm<sup>3</sup> の加熱可能な多重反射型セルを用いた。ガスセルに赤外線透過させる窓材には、HNCO の分子振動を参考に、計測できる赤外吸収スペクトル領域の広さと利便性から KBr（臭化カリウム）を選択した。窓材の素材による特徴を表 2-1 に示す。本研究では、赤外吸収スペクトルは 500~3,500 cm<sup>-1</sup> の範囲を波長分解能 0.5 cm<sup>-1</sup> で、6 回積算して取得した。計測時のガスセル部の温度は、水分の凝縮と HNCO によるデポジット生成を抑えるため、113°C とした。サンプルガスの流量は 200~500 sccm (standard cubic cm / min) の範囲で使用した。

なお、本研究では、透過型の FT-IR を用いたが、試料から反射する赤外線を計測する反射型の FT-IR<sup>(17)-(19)</sup> も存在する。反射型の FT-IR では、試料表面での赤外吸収スペクトルが計測できるため、試料表面の吸着化学種の特定などに利用されることが多い。



Absorbance is proportional to the concentrations.

Fig. 2-8 Concepts of Lambert-Beer's law.

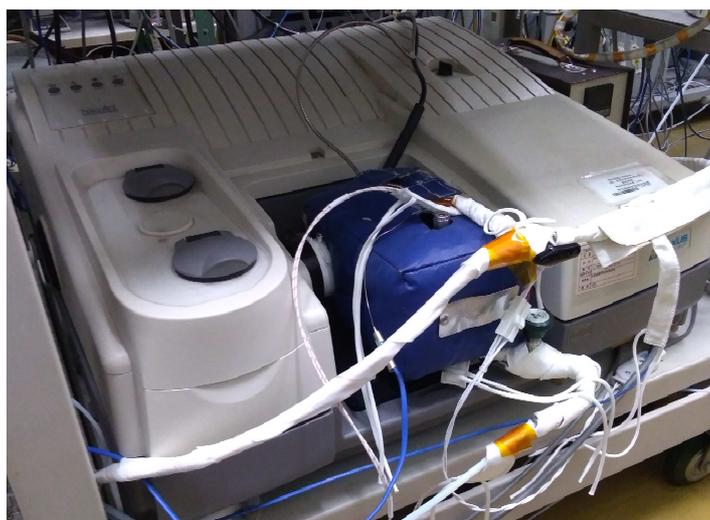


Fig. 2-9 FT-IR NEXUS 470 manufactured by Nicolet.

Table 2-1 Transmission wavenumber of each window material.

Window materials	Transmission wavenumber [cm <sup>-1</sup> ]
KBr	400 - 40,000
NaCl	600 - 50,000
BaF <sub>2</sub>	770 - 50,000
CaF <sub>2</sub>	1,100 - 50,000

## 2.2.2 (2) 多成分ガス共存下での FT-IR による HNCO 計測のための最適波長の検討

HNCO の加水分解反応速度の計測には、連続計測が可能な FT-IR による計測が有力と考えられるが、多成分ガス共存下での FT-IR による HNCO 濃度計測の実施にあたっては、共存成分ガスの干渉を考慮する必要がある。多成分ガス共存下での HNCO 計測方法の検討にあたっては、干渉影響を考慮すべき他成分ガスの赤外吸収スペクトルを各々計測し、HNCO の赤外吸収スペクトルと比較することで、HNCO 濃度計測に最適な吸収線を決定した。さらに、実際に、HNCO に他成分ガスを加えた場合の混合ガスの赤外吸収スペクトルを計測し、HNCO 計測に対する干渉の有無を確認した。

表 2-2 に混合ガスとして使用したガス成分と濃度の一覧を示す。本検討では、加水分解反応速度の計測実験時に発生させる HNCO 濃度を 100 ppm 程度と想定し、これに対して H<sub>2</sub>O は加水分解反応が HNCO の擬一次反応とみなせる大過剰濃度として 2%、その他の成分ガスの濃度については HNCO 濃度よりも数倍高い、CO:500 ppm, CO<sub>2</sub>:500 ppm, NO:500 ppm, NO<sub>2</sub>:400 ppm, NH<sub>3</sub>:500 ppm, N<sub>2</sub>O:500 ppm を想定した。CO<sub>2</sub> と NH<sub>3</sub> は HNCO の加水分解反応時に生成するガス成分であり、CO, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O はディーゼル排出ガス中に含まれる成分である。これらの成分ガスは、HNCO の加水分解反応や NH<sub>3</sub>-SCR 反応等を想定した雰囲気下での HNCO 計測を行う際に共存することが想定され、その干渉影響を考慮した。HNCO に他成分ガスを加えた実験では、初めに HNCO/N<sub>2</sub> を流通させ、そこに各成分ガスを追加した。

Table 2-2 Gas components and concentrations used for interference experiments.

Component gas	Component gas concentration	HNCO concentration
CO	150 or 500 ppm	
CO <sub>2</sub>	150 or 500 ppm	
NO	150 or 500 ppm	
NO <sub>2</sub>	150 or 400 ppm	Constant concentration
N <sub>2</sub> O	150 or 500 ppm	
NH <sub>3</sub>	150 or 500 ppm	
H <sub>2</sub> O	1 or 2 %	

### 2.2.2 (3) HNCO 計測装置の濃度較正

HNCO 濃度の較正には、HNCO の酸化により生成する CO<sub>2</sub> 濃度を計測する方法、および市販のイソシアネート計測用のチューブを用いた。CO<sub>2</sub> 濃度は、FT-IR を用いて連続計測が可能であるため、発生する HNCO のわずかな濃度変動にも対応して濃度較正が行える。一方、バッチ式計測となるチューブによる HNCO 濃度計測は、CO<sub>2</sub> 濃度による HNCO 濃度計測の確認のために実施した。

CO<sub>2</sub> 濃度による HNCO 濃度の較正は、図 2-4 に示した実験装置のバイパスラインを用いて HNCO を直接 FT-IR に導入して得たスペクトルと、サンプルガスを酸化触媒が設置されたラインを通過させて得られる CO<sub>2</sub> 濃度を用いて行った。HNCO は酸化触媒により完全酸化して等量の CO<sub>2</sub> が生成するものとし、CO<sub>2</sub> 濃度により HNCO 濃度を規定した。HNCO 酸化のための酸化触媒には Pt/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用い、ヒータ A で 700 °C に加熱した。なお、HNCO の完全酸化は、酸化触媒を通過した試料ガスの赤外吸収スペクトルに、HNCO に由来するピークが含まれないことで確認した。

チューブによる HNCO 濃度計測には Sigma-Aldrich 社製 ASSET™ EZ4-NCO Dry Sampler を用いた。実験に用いたチューブの外観を図 2-10 に示す。チューブにはジブチルアミンが保持されており、HNCO と反応すると安定な尿素誘導体を形成し、チューブ内に誘導体を捕集する。チューブに捕集した尿素誘導体を、図 2-11 に示す LC-MS/MS (SCIEX 社製 QTRAP® 5500 LC-MS/MS) を用いて定量計測し、HNCO 濃度を計測した。捕集方法、抽出方法は ISO 17734-1 Method<sup>(20)</sup> (図 2-12 参照) に準拠した。なお、チューブへの HNCO 捕集については、HNCO 濃度が十分に安定した後 (FT-IR による吸光度で安定を確認)、チューブに HNCO を流通させた。チューブへの HNCO の流通は、チューブ後方に設置したポンプの流量 (0.1 L/min) を管理しながら実施した。また、最大濃度でイソシアネートガスを流通させた場合にもチューブの破過がみられない (チューブを前後に連結して計測し、後方のチューブでイソシアネートの検出がない) ことを事前に確認した。チューブによる HNCO 濃度計測は、連続計測が不要で、HNCO 以外のイソシアネートが存在しない場合に実施可能である。



Fig. 2-10 Tubes for determination of HNCO concentration.  
(ASSET™ EZ4-NCO Dry Sampler by Sigma-Aldrich)



Fig. 2-11 LC-MS / MS used for HNCO concentration determination (QTRAP® 5500 LC-MS/MS by SCIEX) .

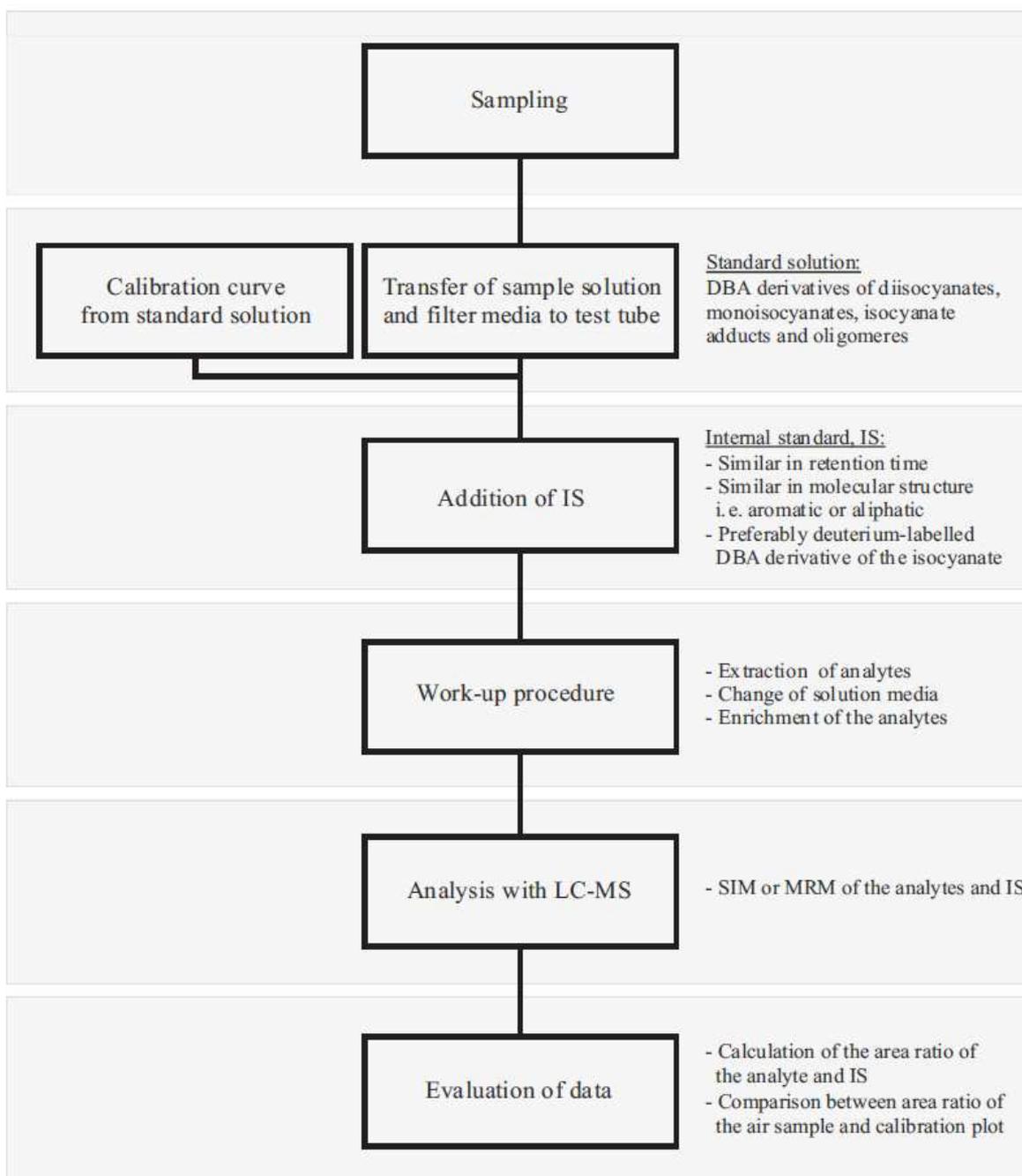


Fig. 2-12 Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry - Part1: Isocyanates using dibutylamine derivatives (ISO17734-1) <sup>(20)</sup>.

## 2.3 実験結果と考察

### 2.3.1 HNCO の発生確認

HNCO/N<sub>2</sub> を PTR-MS に流通させて取得した質量スペクトルを図 2-13 に示す。HNCO の質量数 43 に対応する信号強度は、他の質量数の信号強度より 6 桁以上大きく、重合反応により生成が懸念される HNCO の二量体や三量体を示す質量数 86 や 129 の信号は検出されなかった。図中の全ての信号強度（質量数 18～130 までの和）に対する質量数 43 に相当する信号強度の割合は 99.5% であり、高純度の HNCO が生成されていることが確認できる。

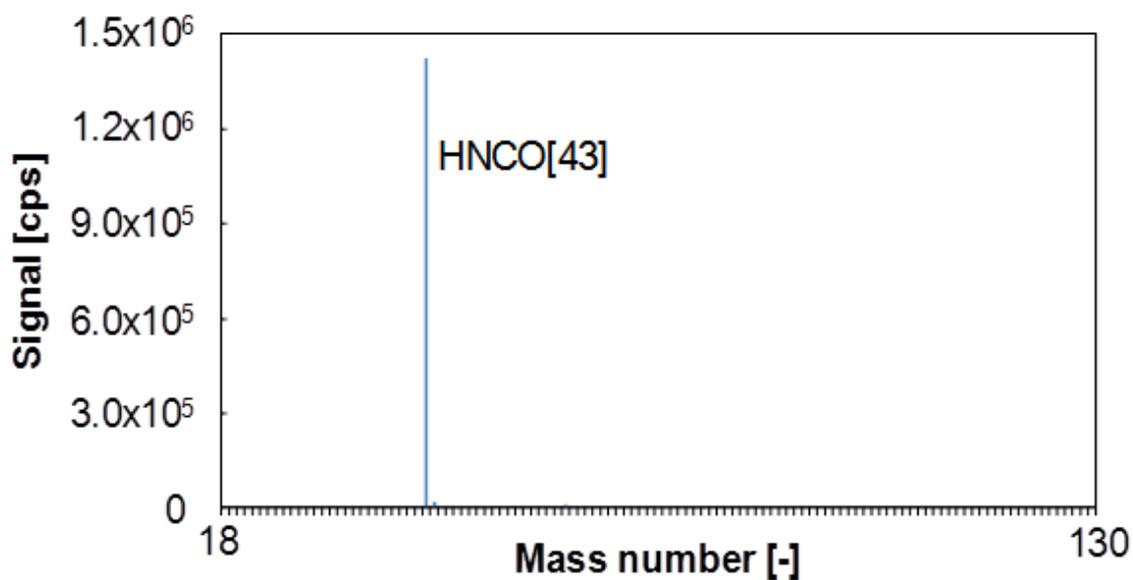


Fig. 2-13 Mass spectrum of HNCO/N<sub>2</sub> obtained by PTR-MS.

次に, FT-IR を用いて取得した HNCO の赤外吸収スペクトルを図 2-14 に示す.  $2250\text{ cm}^{-1}$  付近に特徴的な大きなピーク持つスペクトルが確認され, これは C=N の非対称伸縮振動による吸収に帰属するものと考えられる. その他,  $500\sim 800\text{ cm}^{-1}$  付近,  $3500\text{ cm}^{-1}$  付近にも HNCO の分子振動による赤外吸収が確認できる. また, このスペクトル形状からも, HNCO の加水分解反応により生成, 混入が懸念される  $\text{NH}_3$  ( $1000\text{ cm}^{-1}$  付近に特徴的なピークを持つ; 図 2-15 参照) や  $\text{CO}_2$  ( $2300\text{ cm}^{-1}$  付近に特徴的なピークを持つ; 図 2-15 参照) などのピークも確認されず, FT-IR で計測可能な HNCO 以外の不純物はほとんど存在しないことが確認できる.

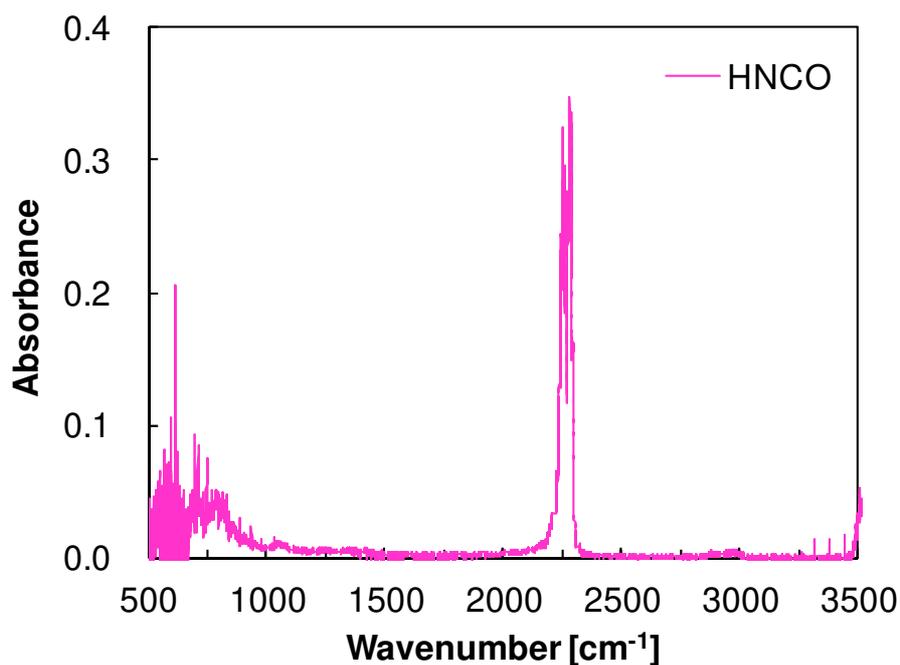


Fig. 2-14 Infrared absorption spectrum of HNCO/N<sub>2</sub> obtained by FT-IR.

### 2.3.2 多成分ガス共存下での FT-IR による HNCO 計測のための最適波長の選択

Lambert-Beer の法則によれば、各吸収線での吸光度は各ガス種の濃度に比例する。つまり、図 2-14 中の任意の吸収線の吸光度と HNCO ガス濃度は比例の関係を持つため、HNCO ガスの吸光度を測定することで、HNCO 濃度を計測できる。ただし、多成分ガス共存化での HNCO 濃度計測を行う場合には、他成分ガスの干渉のない波長での吸光度を用いた計測を行う必要がある。

HNCO の計測に最適な、他成分ガスの干渉のない吸収線を選択するため、HNCO の加水分解反応速度計測時に共存する可能性が考えられる代表的なガス成分として、CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, および H<sub>2</sub>O の赤外吸収スペクトルを計測し、HNCO の赤外吸収スペクトルと比較した。計測した各成分ガスのスペクトルを図 2-15 に示す。HNCO 計測には、吸光度のピークがある 800 cm<sup>-1</sup> 付近、2200 cm<sup>-1</sup> 付近の波長域が適しており、他成分の干渉を避けられる場合には、検出感度を高めるため、吸光度の大きい 2200 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収線を用いることが望ましい。

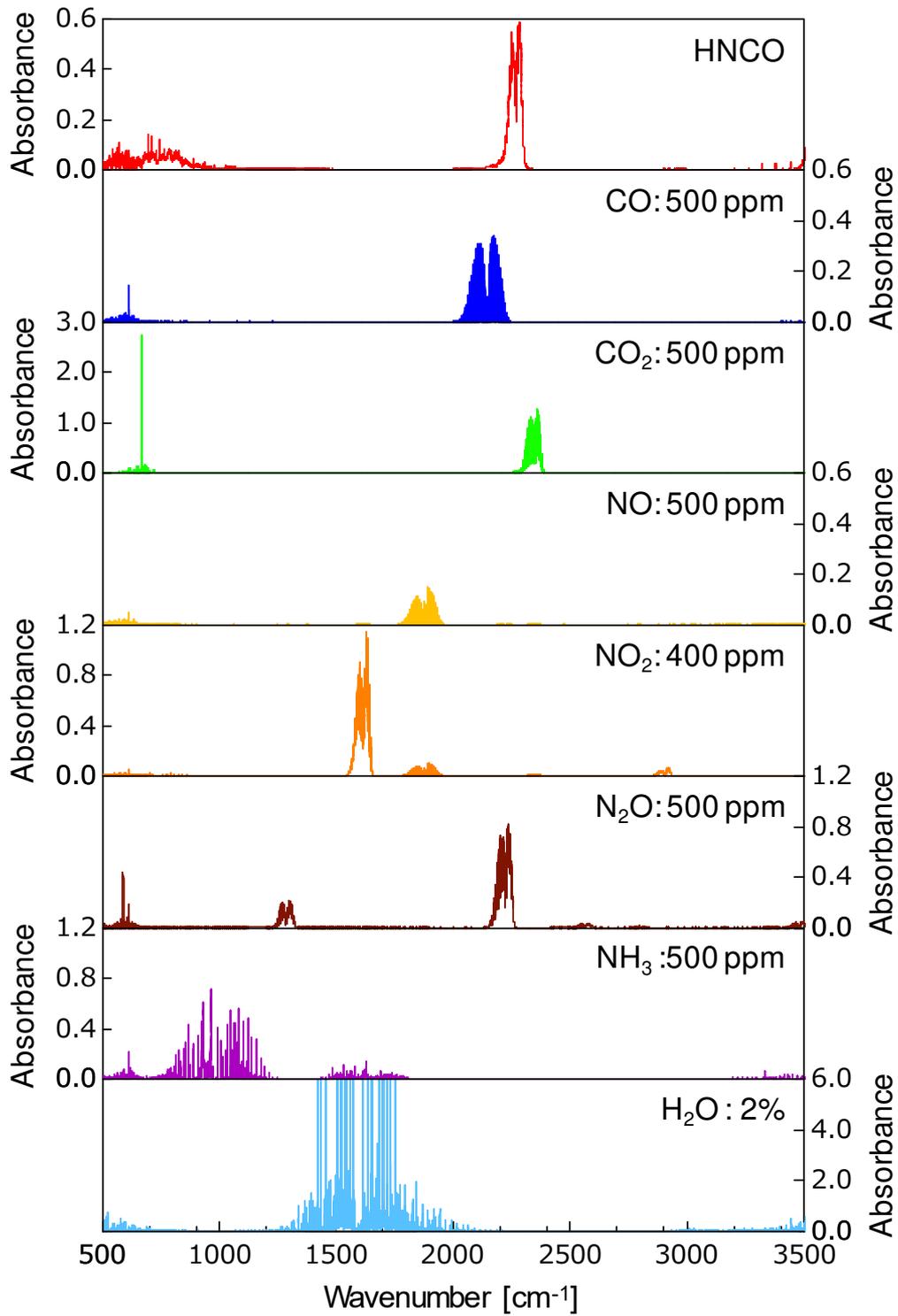


Fig. 2-15 Infrared absorption spectra of each component gas.

図 2-16 に、HNCO の特徴的なピークを含む、2220-2320  $\text{cm}^{-1}$  の波長における吸光度を示す。大部分で他成分ガスのスペクトル干渉を受けており、2220-2270  $\text{cm}^{-1}$  付近では  $\text{N}_2\text{O}$  の干渉が、2280-2320  $\text{cm}^{-1}$  付近では  $\text{CO}_2$  の干渉が大きいことがわかる。一方で、2270-2280  $\text{cm}^{-1}$  付近では、他成分ガスの干渉影響が少なく、 $\text{N}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  の干渉を避けた HNCO 計測が可能と考えられる。本研究では、とくに 2267-2268  $\text{cm}^{-1}$  の吸光度を用いて HNCO 計測を行うこととした。

初めに、スペクトルの干渉がとくに懸念される成分である、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  共存時の 2267-2268  $\text{cm}^{-1}$  の吸光度を図 2-17 に示す。 $\text{HNCO}$  に  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  を加えた場合でも 2267-2268  $\text{cm}^{-1}$  の吸光度に変化はみられず、これらの成分の干渉を受けずに  $\text{HNCO}$  の吸光度を計測できることがわかる。次に、 $\text{HNCO}$  を一定濃度発生させ、これに  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  のいずれかの成分を追加し、さらに追加工成分のガス濃度を変化させた際の、2267-2268  $\text{cm}^{-1}$  の吸光度の計測結果を図 2-18 に示す。いずれのガス成分を流通させても吸光度に大きな変化はみられず、2267-2268  $\text{cm}^{-1}$  の吸収線を用いることで、これらの他成分ガスの干渉影響を受けない  $\text{HNCO}$  濃度計測が可能となる。

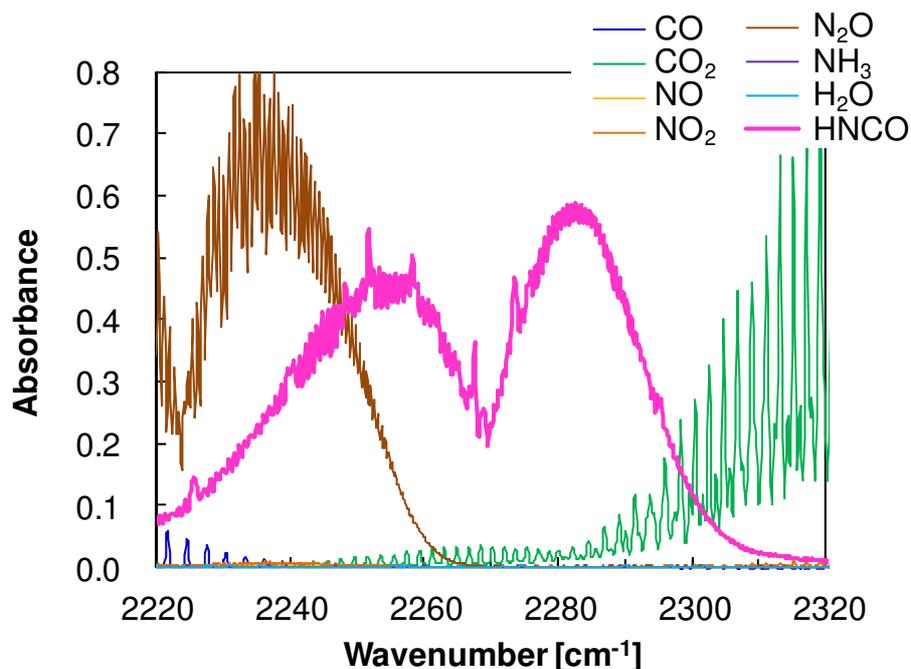


Fig. 2-16 Absorption spectra of each species in the wavenumber range of 2220-2320  $\text{cm}^{-1}$ .

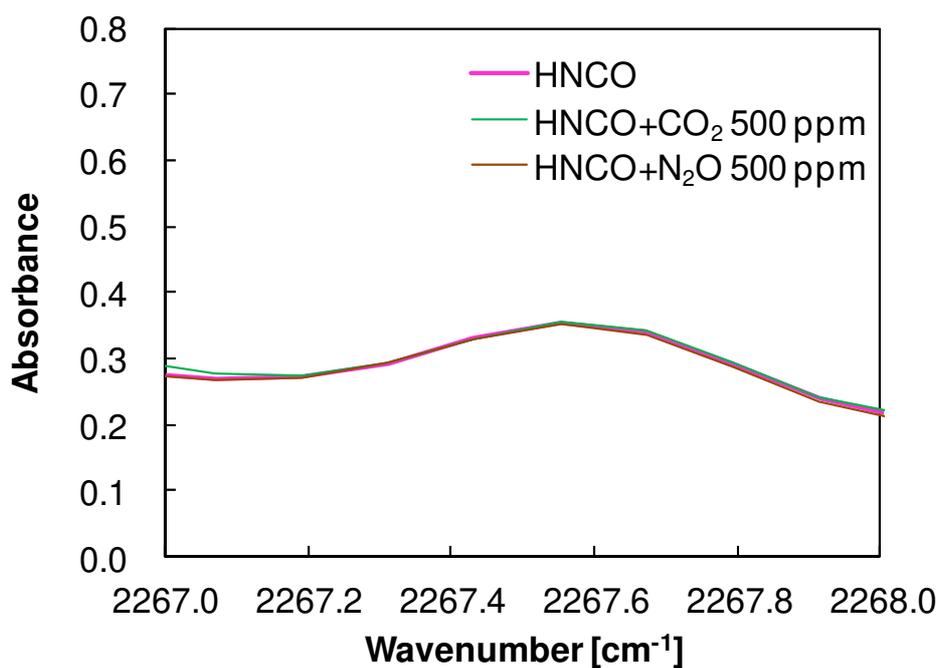


Fig. 2-17 Absorption spectra of HNCO in the presence of 500ppm CO<sub>2</sub> and 500 ppm N<sub>2</sub>O.

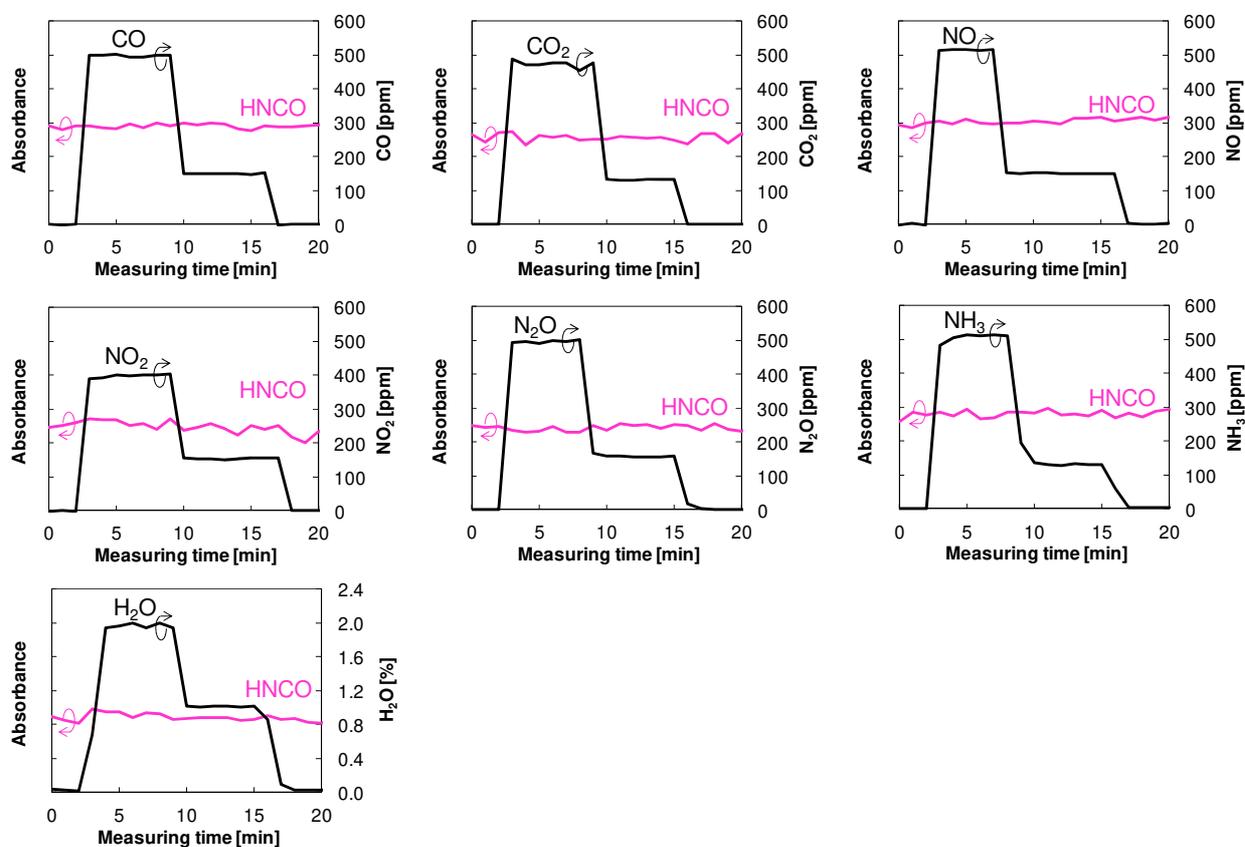


Fig. 2-18 Stability of absorbance with mixing other component.

### 2.3.3 HNCO 計測装置の濃度較正

HNCO の標準スペクトルを取得するため、図 2-4 の実験装置において、希釈用 N<sub>2</sub> の流量を制御することで HNCO 濃度を変化させ、各 HNCO 濃度の赤外吸収スペクトルを取得した。なお、HNCO 濃度は、HNCO/N<sub>2</sub> を酸化触媒ラインに通過させた際に生成する CO<sub>2</sub> 濃度より決定した。取得した標準スペクトルを図 2-19 に示す。

図 2-20 には、図 2-19 の各 HNCO 濃度と各 HNCO の赤外吸収スペクトルの 2267-2268 cm<sup>-1</sup> の吸光度の積分面積値との関係を示す。吸光度の積分面積値は HNCO 濃度に対して 1 次に比例し、良好な直線性を示すことが確認された。これにより、FT-IR で計測される吸光度から HNCO 濃度を決定することが可能となった。

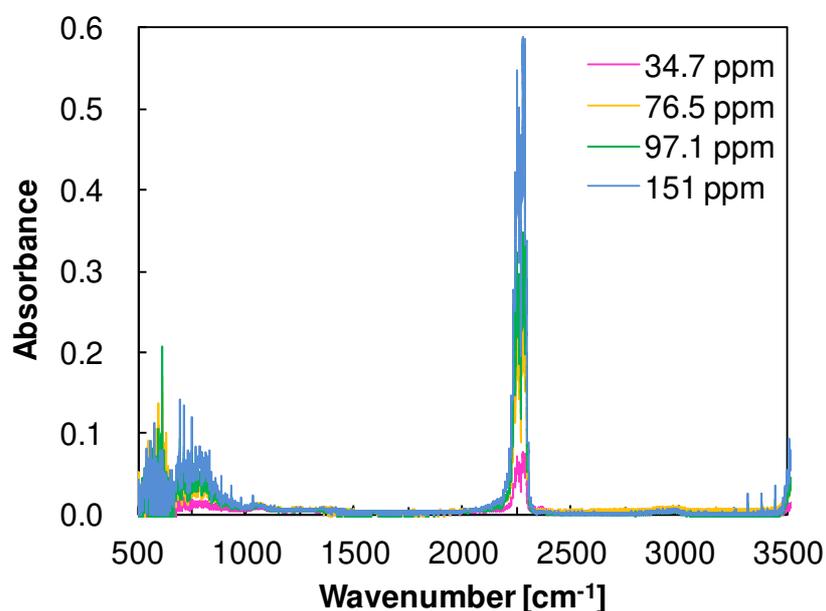


Fig. 2-19 Infrared absorption spectra of HNCO with varying HNCO concentration.

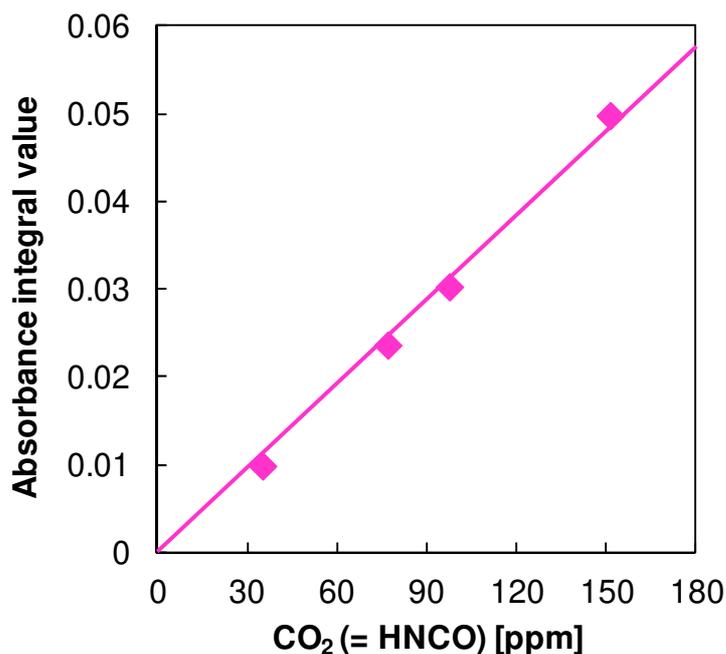


Fig. 2-20 Correlation between HNCO concentration determined by CO<sub>2</sub> concentration and absorbance.

図 2-21 に、図 2-20 に示す検量線を用いて FT-IR で計測した HNCO 濃度と、市販のチューブによる計測 HNCO 濃度との比較を示す。2 つの異なる方法で計測される HNCO 濃度は、決定係数が 0.99 と得られ、一定濃度の HNCO 計測において、FT-IR の計測結果とバッチ式のチューブ計測結果が、よく一致することが確認された。

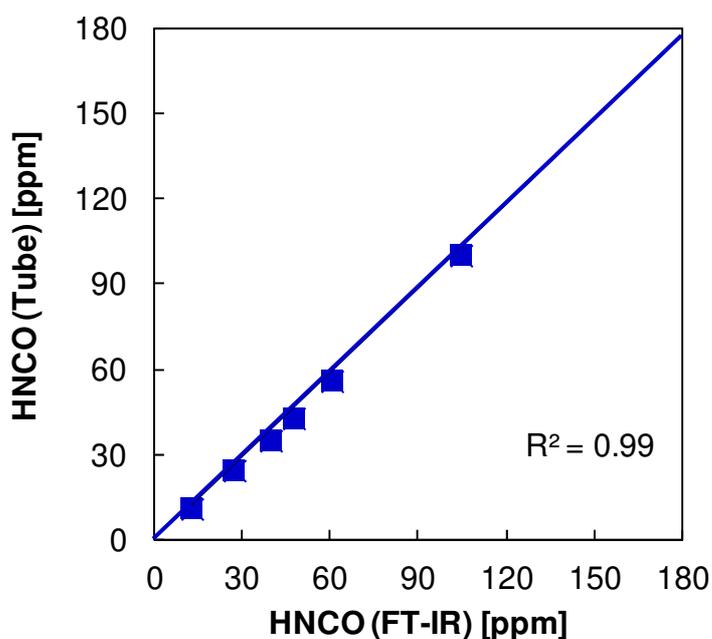


Fig. 2-21 Correlation between tube measurement and FT-IR measurement of HNCO concentration.

なお、HNCO の発生確認に用いた PTR-MS を用いた場合にも、HNCO 濃度を計測することができる。PTR-MS の信号強度はガス濃度に応じて変化するため、PTR-MS の信号強度を用いて、HNCO 濃度の検量線を取得することができる。図 2-22 にチューブ計測により得られた HNCO ガス濃度と PTR-MS 信号強度の関係を示す。PTR-MS の信号強度についても HNCO と比例関係にあることが確認でき、PTR-MS による HNCO の定量計測も可能といえる。

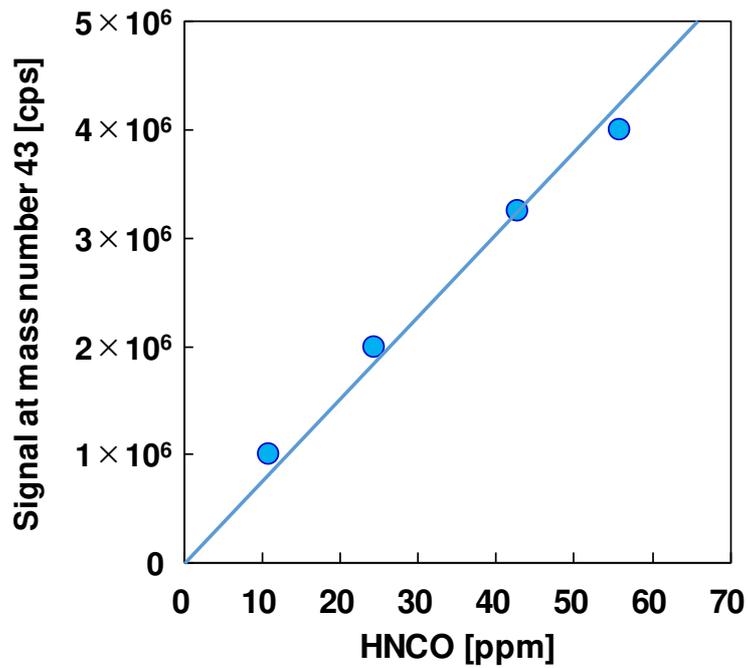


Fig. 2-22 Correlation between HNCO concentration determined by tube and signal of PTR-MS.

図 2-20 に示した HNCO の検量線を用いて、他成分ガスが共存する場合においても干渉影響を受けることなく、HNCO 濃度を定量計測可能であること確認するため、HNCO に他成分ガスを導入する前後の FT-IR による HNCO 濃度計測値の比較を図 2-23 に示す。なお、HNCO に導入する他成分ガス濃度は 2.3.2 と同じとした。

この結果、一定濃度で流通する HNCO に、CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O を導入しても、FT-IR で計測される HNCO 濃度に変化はみられないことから、これらの他成分ガスが共存する混合ガスにおいても、取得した検量線を用いた HNCO 濃度の定量計測可能といえる。

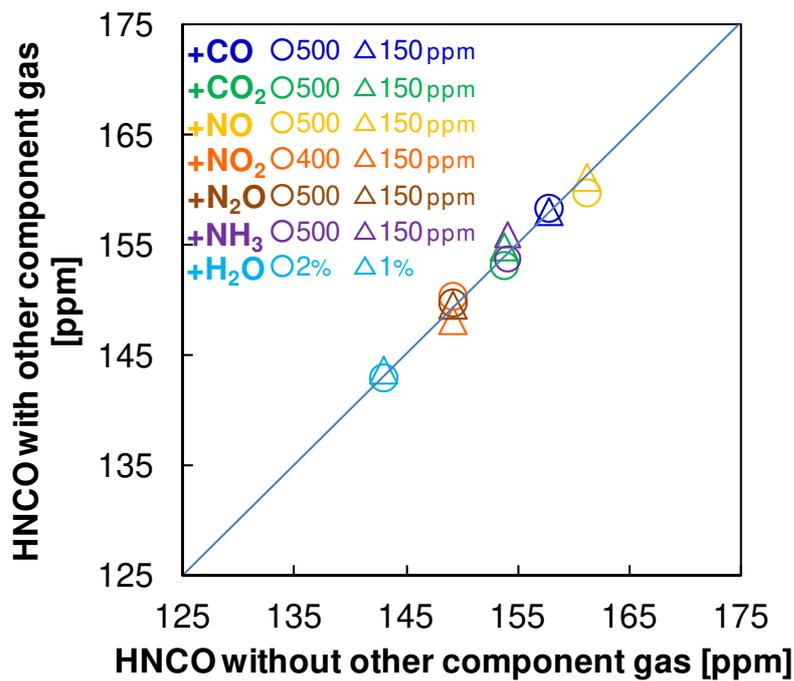


Fig. 2-23 Measurement of HNCO concentration in the presence of other component gas.

最後に、各 HNCO 濃度水準において、FT-IR により計測される HNCO 濃度の安定性を確認するため、HNCO 濃度水準を変化させたときの HNCO 濃度計測値の時間履歴を図 2-24 に示す。各濃度水準において、計測濃度のばらつき（標準偏差の 2 倍と定義）は、 $\pm 2.0\sim 2.9$  ppm であった。

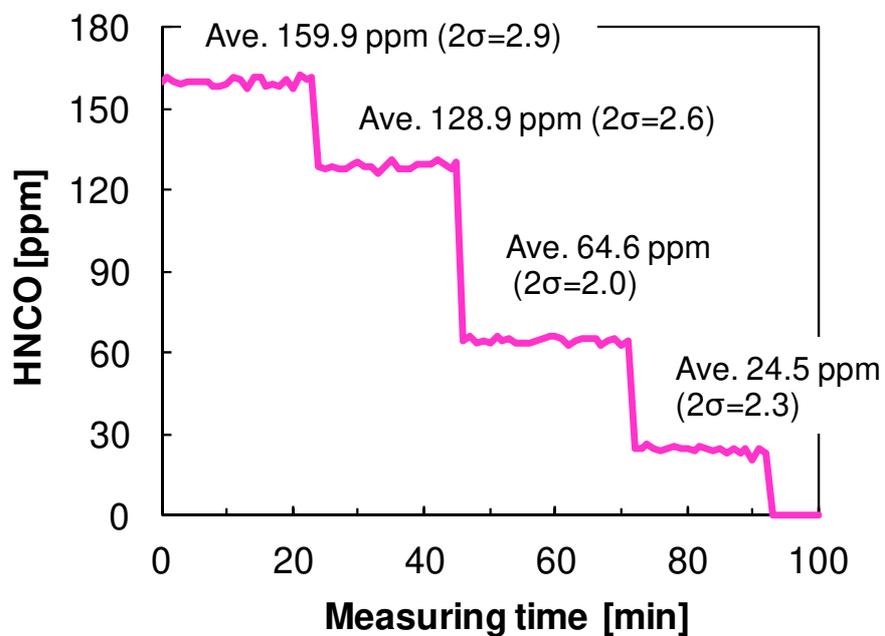


Fig. 2-24 Profile of HNCO concentration.

## 2.4 結論

本章では、尿素から  $\text{NH}_3$  生成過程において中間生成物として生成する  $\text{HNCO}$  の加水分解反応速度を明らかとするため必要となる、 $\text{HNCO}$  の安定発生装置の構築と  $\text{HNCO}$  の定量計測方法を検討した。

$\text{HNCO}$  の安定発生にあたっては、シアヌル酸から液体  $\text{HNCO}$  を生成し、これを  $\text{N}_2$  でバブリングすることにより、純度 99.5% の  $\text{HNCO}$  ガスを安定して発生させることに成功した。この  $\text{HNCO}$  発生装置から得られる  $\text{HNCO}$  を用いて、 $\text{HNCO}$  の赤外吸収スペクトルを取得した。また、その  $\text{HNCO}$  濃度は、 $700\text{ }^\circ\text{C}$  に加熱した酸化触媒 ( $\text{Pt/Pd/Al}_2\text{O}_3$ ) に流通させて完全酸化し、 $\text{CO}_2$  濃度として計測する方法、市販のイソシアネートチューブを用いて計測する方法の、計測原理の異なる 2 通りの方法で定量した。いずれの方法でも同等の結果を得られたことから、信頼性の高い  $\text{HNCO}$  濃度の定量がなされているといえる。以上より、既知濃度の  $\text{HNCO}$  の赤外吸収スペクトル (標準スペクトル) を取得することができた。 $\text{HNCO}$  の標準スペクトルについて、 $\text{HNCO}$  の発生方法や  $\text{HNCO}$  濃度定量方法に言及している研究例はなく、工学的に有益な知見が得られた。

$\text{HNCO}$  定量計測方法の構築にあたっては、FT-IR を用いて、一定濃度の  $\text{HNCO}$  が流通するガス雰囲気中に、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  のいずれかを、 $\text{HNCO}$  加水分解反応計測実験で想定されるガス濃度範囲で加えた場合にも、 $2267\text{-}2268\text{ cm}^{-1}$  の吸光度に干渉がみられないことを確認し、この吸収線を  $\text{HNCO}$  の計測波長として選定した。これより良好な直線性を有する  $\text{HNCO}$  の吸光度と  $\text{HNCO}$  濃度の検量線を取得し、得られた検量線を用いて、FT-IR を用いた  $\text{HNCO}$  定量計測方法を構築した。

以上より、本章の目的であった、 $\text{HNCO}$  の加水分解反応速度を計測するために必要となる  $\text{HNCO}$  の安定発生装置および多成分ガス中での  $\text{HNCO}$  濃度の定量計測方法を構築した。また、計測方法に FT-IR を用いたことで、今後の排出ガス中での  $\text{HNCO}$  計測にも発展しうる結果が得られたものと考えられる。排出ガス中の  $\text{HNCO}$  濃度計測は、Post Euro6 でも測定対象物質の候補に挙げられる<sup>(4)</sup>など、そのニーズは高まりつつある。今後、FT-IR を用いた排出ガス中での  $\text{HNCO}$  計測の実現するためには、排出ガス中に含まれる HC 成分などの干渉影響を調査し、干渉のない吸収線を用いた計測を行う必要がある。

## 参 考 文 献

- (1) 株式会社堀場製作所自動車計測セグメント編. 『エンジンエミッション計測ハンドブック』, 養賢堂, 2013.
- (2) 浅野一朗. 「エンジン排出ガスの計測技術」, 日本マリンエンジニアリング学会誌, 第 41 卷, 第 3 号, pp.90–95, 2006.
- (3) 『新・道路運送車両の保安基準—省令・告示全条文—II【平成 29 年 3 月】』, 別添 42 軽・中量車排出ガスの測定法, pp.1235–1384, 交文社, 2017.
- (4) Giorgio Martini. "Scientific Evidence on Vehicle's Emissions", The European Commission's Science and Knowledge Service, Stakeholder Event 24 October 2018: Preparing for the Future European Emission Standards for Light and Heavy Duty Vehicles - Presentations. <<https://ec.europa.eu/docsroom/documents/32164>>, (2018-11-13 参照).
- (5) National Institute of Standards and Technology. NIST Chemistry WebBook, SRD 69. <<https://webbook.nist.gov>>, (2018-11-13 参照).
- (6) 横田幸治. 「FT-IR 方式多成分ガス分析計」, 豊田中央研究所 R&D レビュー, Vol.28, No.2, pp.55, 1993.
- (7) Masayuki Adachi, Yutaka Yamagishi, Kaori Inoue, Kozo Ishida. "Automotive Emission Analyses Using FTIR Spectrophotometer", *SAE Technical Paper*, 920723, 1992.
- (8) 足立正之. 「FTIR を用いた自動車排ガス計測法」, 日本赤外線学会誌, 第 14 卷, 2 号, pp.74–79, 2005.
- (9) Michael Kleemann, Martin Elsener, Manfred Koebel, Alexander Wokaun. "Hydrolysis of Isocyanic Acid on SCR Catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, pp.4120–4126, 2000.
- (10) Sung D. Yim, Soo J. Kim, Joon H. Baik, In-Sik Nam. "Decomposition of Urea into NH<sub>3</sub> for SCR Process", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, pp.4856–4863, 2004.
- (11) David. J. Belson, Alec. N. Strachan. "Preparation and Properties of Isocyanic Acid", *Chemical Society Reviews*, 11, pp.41–56, 1982.
- (12) Peter M. Schaber, James Colson, Steven Higgins, Daniel Thielen, Bill Anspach, Jonathan Brauer. "Thermal Decomposition (Pyrolysis) of Urea in an Open Reaction Vessel", *Thermochimica Acta*, 424, pp.131–142, 2004.
- (13) 谷晃. 「揮発性有機化合物の新規高速分析法—陽子移動反応質量分析計—」, 大気環境学会誌, 第 38 卷, 第 4 号, pp.35–46, 2003.
- (14) 田中誠之, 『赤外・ラマン分光』, 基礎分析化学講座 16, 共立出版株式会社, 1974.
- (15) Gaia Piazzesi, "The Catalytic Hydrolysis of Isocyanic Acid (HNCO) in the Urea-SCR Process", Swiss Federal Institute of Technology Zurich for the Degree of Doctor of Technical Sciences.
- (16) 中原勝儼, 朽津耕三, 幸田清一郎. 『反応追跡のための分光測定—時間からピコ秒まで—』, 日本分光学会 測定法シリーズ 6, 学会出版センター, 1984.

- (17) Rui Q. Long, Ralph T. Yang. "Reaction Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Fe-ZSM-5 Catalyst", *Journal of Catalysis*, 207, pp.224–231, 2002.
- (18) Shuangshuang Lai, Dongmei Meng, Wangcheng Zhan, Yun Guo, Yanglong Guo, Zhigang Zhang, Guanzhong Lu. "The Promotional Role of Ce in Cu/ZSM-5 and in Situ Surface Reaction for Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>", *RSC Advances*, 5, 90235-90244, 2015.
- (19) Frigyes Solymosi, Tamas Bansagi. "Infrared Spectroscopic Study of the Isocyanate Surface Complex over Cu-ZSM-5 Catalysts", *Journal of Catalysis*, 156, pp.75–84, 1995.
- (20) International Organization for Standardization. "ISO 17734-1:2013 Determination of Organonitrogen Compounds in Air Using Liquid Chromatography and Mass Spectrometry Part 1: Isocyanates Using Dibutylamine Derivatives", <<https://www.iso.org/standard/58006.html>>, (2018-11-13 参照).

## 第3章 HNCO の加水分解反応速度計測

### 3.1 緒言

本研究では、イソシアン酸の加水分解反応速度定数を取得することを目的としている。本章では、第2章で確立した HNCO 発生装置および計測方法を用いて、HNCO 加水分解反応の反応速度を計測し、反応速度定数を取得した。本章では、気相および触媒上での HNCO の加水分解反応速度定数の導出について述べる。

既往研究における気相での HNCO の加水分解反応速度は、Yim<sup>(1)</sup>らにより計測されている例がある。Yim らは、尿素水から発生させた HNCO と HPLC (High Performance Liquid Chromatography ; 高速液体クロマトグラフ) による HNCO 計測を用いて、気相および SCR 触媒上での HNCO の加水分解反応速度の取得を行った。この気相の HNCO の加水分解反応速度定数は、市販の触媒化学反応シミュレーションソフト<sup>(2)</sup>にも引用されており、重要な知見といえる。

触媒上での HNCO の加水分解は、様々な触媒に対して研究がなされており、今回の研究対象としている Cu-ZSM5 触媒については、先出の Yim らによって反応速度定数取得がなされている。その他の触媒については、Piazzesi らが TiO<sub>2</sub> 触媒上での HNCO の加水分解による NH<sub>3</sub> への転化率<sup>(3)</sup>、Fe-ZSM5 触媒上での HNCO の加水分解による NH<sub>3</sub> への転化率<sup>(4)</sup>を測定し、Kleemann らが V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒での HNCO の加水分解による NH<sub>3</sub> への転化率<sup>(5)</sup>を測定している。とくに Kleemann らは、触媒上での HNCO の加水分解反応速度と SCR 反応速度の比較を行っており、HNCO の加水分解反応速度は SCR 反応速度に比べて速いものの、その差は 200 °C 程度で 10 倍程度、400 °C 程度で数倍程度であることが示されている<sup>(5)</sup>。温度条件や触媒種によっては、SCR 反応速度に対して HNCO の加水分解反応速度が無視できなくなり、尿素から 2 mol の NH<sub>3</sub> が生成する仮定が成立しない可能性が考えられる。

しかしながら、これらの既往研究で取得された反応速度は、計測精度の観点では改良の余地があるといえる。例えば、Yim らの実験では、実験に用いた HNCO は尿素水を蒸発、分解させて発生させているため、得られる HNCO は、尿素蒸気や尿素分解で HNCO と共に生成する NH<sub>3</sub> などの不純物を含む混合ガスである。HNCO の加水分解反応速度を計測する際に、加水分解反応の反応生成物である NH<sub>3</sub> が含まれるガスを用いることは、反応速度に影響を及ぼす可能性があり、適当ではない。また、HNCO の濃度計測についてもバッチ式の濃度計測法が用いられているが、バッチ式の濃度計測では、過渡での濃度変化が確認できないため、反応の安定性を担保することが難しく、反応速度定数の取得には不向きである。さらに、Yim らが用いた流通反応装置では、サンプルガスが配管部分の金属に接触しうるため、取得した HNCO の加水分解反応速度には、配管金属表面上での反応を含む可能性があることが指摘されている。論文中では、これによる計測誤差については言及されていないが、反応速度定数の決定に際して誤差要因となると考えられる。この他、Piazzesi ら<sup>(3)・(4)</sup>や Kleemann ら<sup>(5)</sup>の研究では、HNCO はシアヌル酸を加熱することにより得られているが、この場合も同様に、実験に使用する HNCO には、シアヌル酸蒸気や NH<sub>3</sub> が混入してしまう。このため、HNCO の加水分解反応の計測に用いるガスとしては不適

当である。

既往研究からは、HNCO の加水分解反応速度の計測するために、不純物を含まない HNCO を発生させることがひとつの課題であることがわかる。また、HNCO 計測方法および実験装置の改良が重要であることがわかる。このため、本研究では、第 2 章で構築した HNCO 発生装置より発生する純度 99.5% の HNCO を用い、HNCO 濃度計測精度（ばらつき $\pm 2.0\sim 2.9$  ppm）の明らかな FT-IR と配管素材に留意した実験装置を用いることで、気相および触媒での HNCO の加水分解反応速度定数を取得した。

## 3.2 実験装置

### 3.2.1 流通反応装置の構築

本研究で構築した実験装置の概略図を図 3-1 に示す。装置は混合ガス発生部とガス測定部から構成される。混合ガス発生部は、第 2 章で述べた H<sub>2</sub>CO の定量計測に用いた実験装置と同様、希釈用の N<sub>2</sub> ライン、H<sub>2</sub>O 添加ライン、H<sub>2</sub>CO 添加ラインがあり、さらに必要に応じて他成分ガスを追加することもできる。H<sub>2</sub>CO は一定の低温 (-78℃) に保った液体の H<sub>2</sub>CO にボンベからの乾燥窒素を流通させることで、純度 99.5% の H<sub>2</sub>CO ガスを供給できることを第 2 章で確認している。各ガスの濃度はマスフローコントローラの流量を調整することで制御した。H<sub>2</sub>CO を含むサンプルガスは、反応炉を通過しないバイパスラインまたは反応炉を通過する反応ラインを経て、ガス分析計で濃度を測定した。バイパスラインと反応ラインを切り替えて H<sub>2</sub>CO の濃度計測を行うことで、その差分から反応ラインでの加水分解による H<sub>2</sub>CO の反応量を計測した。ガス分析計には Nicolet 社製の FT-IR, NEXUS470 (内容量 190 ml, 光路長 2.0 m の多重反射ガスセルを搭載) を用いた。

気相および触媒での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度計測に用いたサンプルを表 3-1 に示す。排気管内での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応を想定して実施した、気相での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度計測にあたっては、反応炉に容積が 27.4 ml の石英ガラス製の反応管を設置した。

触媒での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度計測では、東ソー製の Cu-ZSM5 (550 °C Air 焼成：新品相当品) 2.19 mg を SiO<sub>2</sub> 150 mg で希釈したものを、長さ 360 mm, 入口径 φ10 mm, 出口径 φ6 mm の中央部付近に縮小部を有する石英ガラス管に、石英ウールおよび石英フィルタ (ADVANTEC QR-80) を用いて封入したものを設置した。粒子表面で高い活性を示す触媒での反応速度は、固体触媒表面における反応成分の境界拡散によって著しく変化することがあるため<sup>6)</sup>、不活性な SiO<sub>2</sub> を用いて触媒を希釈することで、触媒と流通ガスの接触を向上させ、境界拡散律速とならない化学反応速度を取得可能とした。また、初速度法による反応速度の計測<sup>7)</sup>にあたり、反応率が 20% 以下となるように希釈量を調整した。

本流通反応装置に使用する配管については、事前検討を行い、金属管は用いず、反応性の低い PTFE (PolyTetraFluoroEthylen) 配管を使用し、配管は加熱することとした。事前検討として、外径 1/8 in. 長さ 10 m のステンレス配管および PTFE 配管を用意し、これをオープンの中で 113 °C または 191 °C に保温し、H<sub>2</sub>CO/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> を H<sub>2</sub>CO 濃度 150 ppm, H<sub>2</sub>O 濃度 2% で流通させたときの、管内での H<sub>2</sub>CO 濃度変化を計測した。事前検討に用いた実験装置の概念図を図 3-2 に、H<sub>2</sub>CO/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> 流量を変えて滞留時間を変化させた際の配管出口の H<sub>2</sub>CO 濃度を図 3-3 に示す。図 3-3 より、ステンレス配管に比べ PTFE 配管を用いた場合には配管内での H<sub>2</sub>CO 濃度変化が小さく、配管内での H<sub>2</sub>CO の加水分解を抑制できることがわかる。また、PTFE 配管を用いた場合、配管温度は 113 °C の方が、191 °C よりも配管内での H<sub>2</sub>CO の加水分解を抑制できることがわかる。この事前検討の結果を踏まえ、本研究では、本流通反応装置の配管には PTFE 配管を使用し、113 °C に加熱することとした。なお、配管の加熱は、H<sub>2</sub>CO の重合による濃度低下を抑制するために実施した<sup>4)</sup>。

本流通反応装置の特徴は、H<sub>2</sub>CO 発生装置より発生する純度 99.5%の H<sub>2</sub>CO を用いた点、H<sub>2</sub>CO 濃度計測に計測精度（ばらつき± 2.0～2.9 ppm）の明らかな FT-IR を用いた点、および、流通反応装置の配管類に金属配管は用いず、反応性の低い PTFE（PolyTetraFluoroEthylene）素材の配管を使用した点にある。

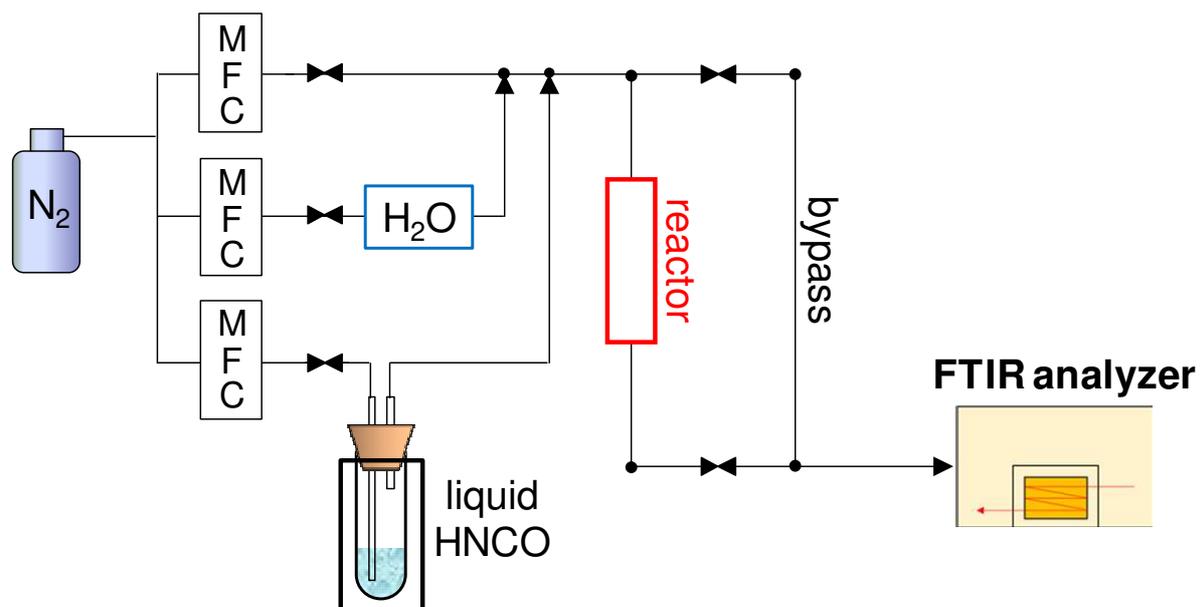


Fig. 3-1 Schematic diagram of the catalyst reactor system for the measurements of H<sub>2</sub>CO hydrolysis (MFC: Mass flow controller) .

Table 3-1 Details of the reactor for gas phase reaction and catalytic reaction.

<b>Gas phase reaction</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>•Material : Quartz glass</li> <li>•Volume : 27.4 ml</li> </ul>	
<b>Catalytic reaction</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>•Catalyst : Cu-ZSM5 (powder)</li> <li style="padding-left: 20px;">Aging : 550°C Air 3hr</li> <li>•Wight : 2.19 mg diluted by 150 mg of SiO<sub>2</sub></li> </ul>	

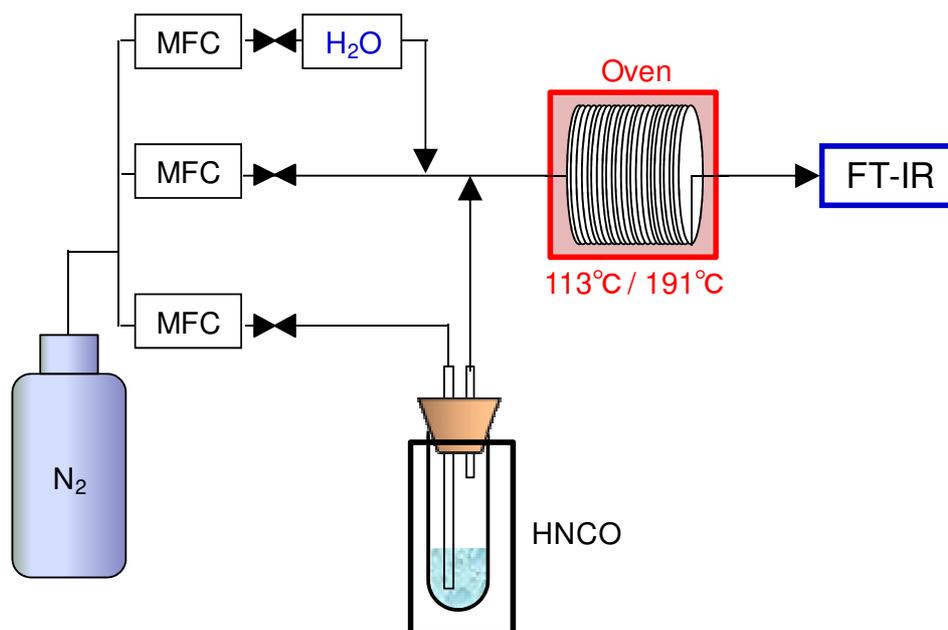


Fig. 3-2 Preliminary study of piping material and heating temperature for the catalyst reactor system.

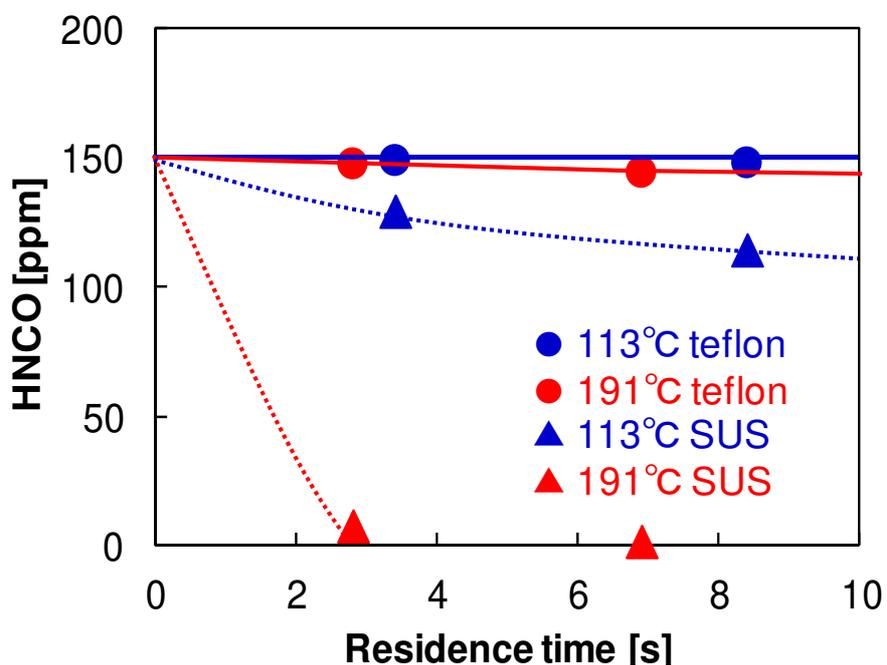


Fig. 3-3 Relationship between residence time in the pipe and HNCO concentration after passing through pipe (HNCO : 150 ppm, H<sub>2</sub>O 2%, /N<sub>2</sub> balance) .

### 3.2.2 HNCO 加水分解反応速度の計測方法

HNCO の加水分解反応速度 ( $r$ ) を表現するために必要となる、反応速度および反応速度定数 ( $k$ ) の決定方法について以下に記載する。

#### 3.2.2 (1) 気相での HNCO 加水分解反応速度と反応速度定数の決定方法

気相での HNCO 加水分解反応では、触媒反応とは異なり、反応生成物である NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub> の触媒吸着反応阻害などを考慮する必要がなく、HNCO と H<sub>2</sub>O の濃度で反応速度が決定する。本研究で対象としている反応場は、ディーゼル排出ガスであり、水分が～%オーダーに含まれる環境である。これに対し、HNCO 濃度は NO<sub>x</sub> 浄化のために噴射される尿素水より生成することを考慮すると、NO<sub>x</sub> 排出濃度と同等またはそれ以下の濃度で存在していると考えられ、～百 ppm のオーダーである。よって、HNCO と H<sub>2</sub>O は 1000 倍程度の濃度差があり、気相での HNCO の加水分解反応では、H<sub>2</sub>O 濃度に依らない擬一次反応<sup>(6)</sup>とみなせるものと考えられる。この場合、気相での HNCO の加水分解反応速度は (R3-1) 式で表現される。

$$r_{\text{gas}} = k_{\text{gas}} [\text{HNCO}]^{\alpha_{\text{gas}}} \quad (\text{R3-1})$$

ここで、 $r_{\text{gas}}$  は気相での HNCO の反応速度、 $k_{\text{gas}}$  は反応速度定数、 $\alpha_{\text{gas}}$  は反応次数である。 $r_{\text{gas}}$  および  $\alpha_{\text{gas}}$  を実験により求め、 $k_{\text{gas}}$  を決定した。気相での HNCO の反応速度 ( $r_{\text{gas}}$ ) は実験により導出することが可能であり、反応により減少する HNCO 量と反応管内のガスの滞留時間から、単位時間あたりの HNCO 加水分解反応速度 (単位: mol/s) を求めた。また、反応次数 ( $\alpha_{\text{gas}}$ ) についても、HNCO 濃度 (自然対数表示) を変化させた時の反応速度 (自然対数表示) の変化の傾きから実験的に取得した。

#### 3.2.2 (2) 触媒での HNCO 加水分解反応速度の計測方法

触媒での HNCO 加水分解反応では、触媒上への H<sub>2</sub>O 吸着による反応促進や、反応生成物である NH<sub>3</sub> 吸着による反応阻害が想定される。そこで、触媒での HNCO 加水分解反応速度式には、(R3-2) 式に示す、触媒へのガス吸着を考慮可能な Langmuir-Hinshelwood 型速度式を用いることとした。なお、(R3-2) 式の適用にあたっては、CO<sub>2</sub> 濃度が HNCO の加水分解反応速度に及ぼさないことを事前に確認した (3.3.2 参照)。

$$r_{\text{cat}} = k_{\text{cat}} [\text{HNCO}]^{\alpha_{\text{cat}}} [\text{H}_2\text{O}]^{\beta_{\text{cat}}} / (1 + K[\text{NH}_3]^{\gamma_{\text{cat}}}) \quad (\text{R3-2})$$

ここで、 $r_{\text{cat}}$  は触媒での HNCO 加水分解反応速度、 $k_{\text{cat}}$  は反応速度定数、 $K$  は吸着平衡定数、 $\alpha_{\text{cat}}$ 、 $\beta_{\text{cat}}$ 、 $\gamma_{\text{cat}}$  は反応次数である。 $r_{\text{cat}}$  および  $\alpha_{\text{cat}}$ 、 $\beta_{\text{cat}}$ 、 $\gamma_{\text{cat}}$  を実験により求め、 $k_{\text{cat}}$  および  $K$  を決定した。

触媒での H<sub>2</sub>CO 加水分解反応速度 ( $r_{\text{cat}}$ ) は実験により導出することが可能であり、反応による H<sub>2</sub>CO 反応量を測定し、単位時間あたりに単位触媒量で反応する H<sub>2</sub>CO 加水分解反応速度 (単位: mol/s/kg) を求めた。また、反応次数 ( $\alpha_{\text{cat}}$ ,  $\beta_{\text{cat}}$ ,  $\gamma_{\text{cat}}$ ) については、気相反応の時と同様、H<sub>2</sub>CO 濃度 (自然対数表示) を変化させた時の反応速度 (自然対数表示) の変化の傾きから決定した。

### 3.2.3 HNCO 加水分解反応速度の計測実験条件

#### 3.2.3 (1) 気相での HNCO 加水分解反応速度式の計測実験条件

気相での HNCO 加水分解反応計測実験の実験条件を表 3-2 に示す。いずれの実験においても、HNCO の反応率が 20%以下となるように条件を設定した。

Table 3-2 Experimental conditions for HNCO hydrolysis in the gas phase reaction.

	Temp. [°C]	Flow rate [ml/min]	HNCO [ppm]	H <sub>2</sub> O [%]	NH <sub>3</sub> [ppm]	CO <sub>2</sub> [%]
1	700	500, 300, 200	150	2	-	-
2	650	500, 300, 200				
3	600	500, 300, 200				
4	550	500, 300, 200				
5	500	300, 200				

#### 3.2.3 (2) 触媒での HNCO 加水分解反応速度式の計測実験条件

触媒での HNCO 加水分解反応計測実験の実験条件を表 3-3.

に示す。触媒反応での HNCO 加水分解反応は、他成分ガスの吸着などが影響すると考えられるため、共存ガス濃度も変化させた条件で HNCO の加水分解反応を計測した。気相での実験と同様、いずれの実験においても、HNCO の反応率が 20%以下となるよう条件を設定した。

Table 3-3 Experimental conditions for HNCO hydrolysis on the catalyst.

	Temp. [°C]	HNCO [ppm]	H <sub>2</sub> O [%]	NH <sub>3</sub> [ppm]	CO <sub>2</sub> [%]
1	170	70,90,110,150	1,3,5	150,300,1000	-
2	160	90,110,150	1,5		
3	150				
4	140				

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 気相における HNCO 加水分解反応速度定数の決定

まず，気相における HNCO 加水分解反応速度定数の決定を行った．(R3-1) 式において，両辺の自然対数をとって整理すると，(R3-3) のように変形できる．

$$\ln r_{\text{gas}} = \alpha_{\text{gas}} \ln[\text{HNCO}] + \ln k_{\text{gas}} \quad (\text{R3-3})$$

これより，反応次数は反応速度の自然対数に対する HNCO 濃度の自然対数の傾きであることがわかる．図 3-4 に 650 °C および 600 °C における HNCO 濃度の自然対数と反応速度の自然対数の関係を示す．どちらの温度においても，グラフから得られる傾きはおおよそ 1.0 であり，気相での HNCO 加水分解反応速度は HNCO 濃度に対して 1 次反応であることがわかる．つまり，(R3-1) 式において  $\alpha_{\text{gas}}=1$  であり，擬一次反応として見なせることが確認された．

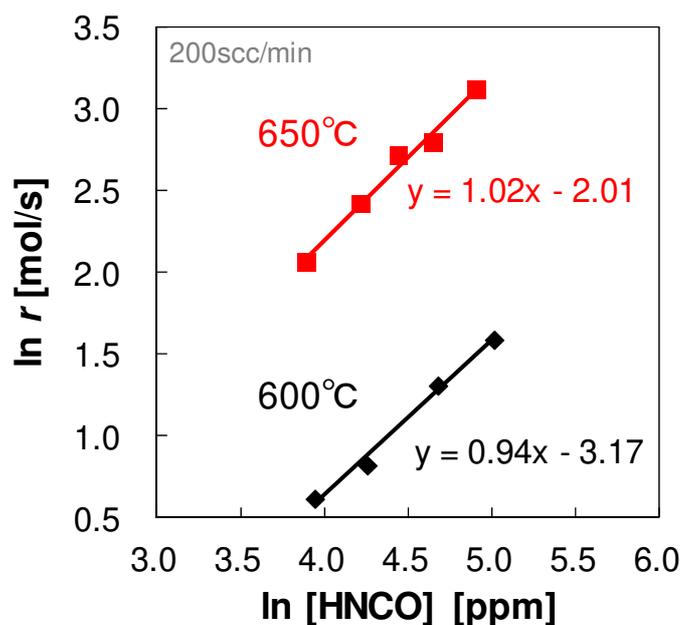


Fig. 3-4 Relationship between the logarithm of the HNCO concentration and the logarithm of the reaction rate at 600 and 650 °C.

決定した反応次数を用いて，各温度における反応速度から各温度における反応速度定数を求めた．図 3-5 に，気相での HNCO 加水分解反応の温度の逆数と反応速度定数（自然対数）の関係（アレニウスプロット）を示す．図 3-5 により得られる直線（青線表示）の傾きと切片から，活性化エネルギー  $E$  は 111 [kJ/mol]，頻度因子  $A$  は  $3.2 \times 10^5$  [1/s] と決定された．なお，本研究における HNCO 濃度の計測精度 ( $2\sigma$ ) は  $\pm 2$  ppm 程度（第 2 章参照）であり，計測誤差は 10% 程度である．また，反応管は中央部付近に膨らみを有する石英ガラス管（表 3-1 参照）であり，膨らみ部分の中心温度と反応管の両端では，実験条件により最大で  $\pm 10$  °C 程度の温度差が生じる．この温度計測によ

り生じる計測誤差は最大で 3%程度である。このほか、膨らみ部分に接続する前後のガラス管内での反応も化学反応量の計測誤差として加味される。中央の膨らみ部分以外でのガスの滞留時間は、膨らみ部分に対して 1/10 程度であり、最大で 10%程度の計測誤差を生じる可能性があるが、ここでは温度も低下しているため反応速度も遅く、化学反応量の計測誤差は 10%以下であると考えられる。

これらより、各温度における反応速度定数  $k_{\text{gas}}$  は (R3-4) 式により算出できる。

$$k_{\text{gas}} = A \exp(-E/RT) \quad R: \text{気体定数}[\text{J/mol/K}] \quad (R3-4)$$

$$T: \text{ガス温度}[\text{K}]$$

また、気相での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度  $r_{\text{gas}}$  は、 $k_{\text{gas}}$  を用いて (R3-5) 式で表現できる。

$$r_{\text{gas}} = k_{\text{gas}} [\text{H}_2\text{CO}]^1 \quad (R3-5)$$

なお、図 3-5 には、今回取得した気相での H<sub>2</sub>CO 加水分解反応の反応速度定数  $k_{\text{gas}}$  に加え、Yim ら<sup>(4)</sup>により報告されている気相での H<sub>2</sub>CO 加水分解反応速度定数（破線表示）も示している。また、表 3-4 に、今回取得した気相での H<sub>2</sub>CO 加水分解反応の活性化エネルギー  $E$  と頻度因子  $A$  について、既往研究との比較を示す。今回得られた反応速度定数は既往研究よりも小さく、気相での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応は、従来得られていたものよりも進行しにくい結果であった。本実験では、純度 99.5%の H<sub>2</sub>CO を実験に使用し、このガスで濃度校正した分析計を用いて H<sub>2</sub>CO 濃度を直接連続計測している点、さらに、流通反応装置についても反応性の低い PTFE 配管を使用し、副反応の影響を抑制している点で、改良がなされている。本研究結果で得られた反応速度定数の値が既往研究のものよりも小さくなった原因は、既往研究で同時に起きていた気相以外での反応（例えば、金属配管表面での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応など）が抑制されたためと考えられ、取得した反応速度定数の大小関係についても妥当な結果といえる。

本研究で用いられた流通反応装置では、H<sub>2</sub>CO 発生部から FT-IR の H<sub>2</sub>CO 濃度計測部までには、おおよそ 2 m の 1/8 インチの PTFE 配管が用いられており、ガス流量が 200 sccm の場合、この PTFE 配管でのガスの滞留時間は 2.2 秒である。この PTFE 配管をステンレス配管に置き換えた場合に、ステンレス配管表面で加水分解反応により低下する H<sub>2</sub>CO 濃度は、図 3-3 より 14 ppm 程度と見積もられる。そこで、ステンレス配管を用いた場合に得られる H<sub>2</sub>CO 反応量を、PTFE 配管を用いた場合に得られた H<sub>2</sub>CO 反応量に 14 ppm を加算することで推定し、ステンレス配管を用いた場合に得られる H<sub>2</sub>CO 加水分解反応の活性化エネルギーを算出した。この結果、ステンレス配管を用いた場合に得られる H<sub>2</sub>CO 加水分解反応の活性化エネルギーは 64 kJ/mol と得られ、既往研究の活性化エネルギー (62.2 kJ/mol) に近い値となった。流通反応装置の配管を変えることで、既往研究の結果をおおむね再現できることから、本研究と既往研究の活性化エネルギーの差は、金属配管表面での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応によるものと考えられる。

なお、HNCO 加水分解反応速度については、量子化学計算による計算もなされている。McGarraghy らは、量子化学計算により、1つの HNCO 分子と複数の H<sub>2</sub>O 分子が反応する際の活性化エネルギーを見積もっている<sup>(8)</sup>。しなしながら、反応中間体までの反応計算が対象とされており、本研究で実験的に取得した HNCO から NH<sub>3</sub> と CO<sub>2</sub> が生成する際の活性化エネルギーは計算されていない。一方、Nicolle らは、HNCO の加水分解反応により NH<sub>3</sub> と CO<sub>2</sub> が生成する際の活性化エネルギーを量子化学計算により見積もっているが、水溶液中での反応が前提とされている<sup>(9)</sup>。このように、量子化学計算による HNCO 加水分解反応の活性化エネルギーの計算例はあるものの、気相での HNCO 加水分解反応の活性化エネルギーの計算は十分ではない。

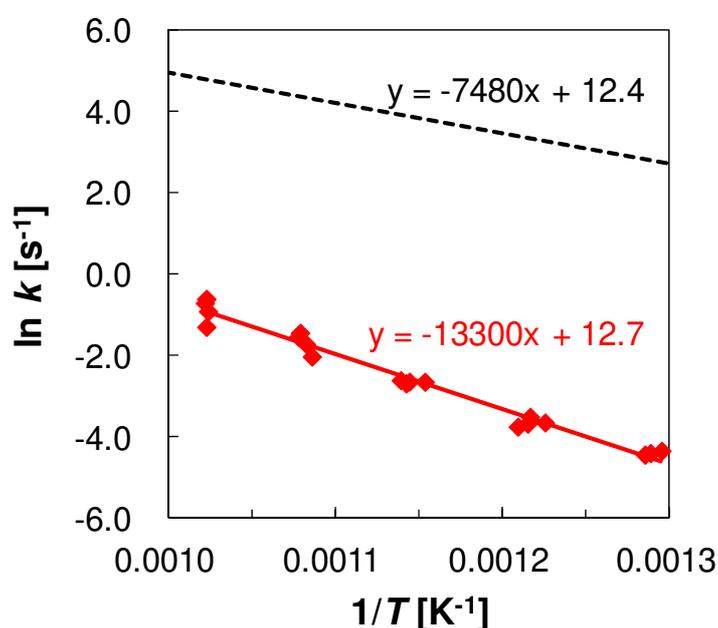


Fig. 3-5 Arrhenius plots of HNCO hydrolysis without catalyst obtained in this study (red line and red markers) and in the previous study (dotted line) <sup>(1)</sup>.

Table 3-4 The activation energies and frequency factors of the HNCO hydrolysis without catalyst obtained in this study and the previous report<sup>(1)</sup>.

$k = A \exp(-E/RT)$	$A$ [1/s]	$E$ [kJ/mol]
This study	<b><math>3.2 \times 10^5</math></b>	<b>111</b>
Previous study	<b><math>2.5 \times 10^5</math></b>	<b>62.2</b>

### 3.3.2 触媒における HNCO 加水分解反応速度定数の決定

#### 3.3.2 (1) 触媒上の HNCO 加水分解に対する CO<sub>2</sub> 濃度依存性の確認

触媒における HNCO 加水分解反応速度定数を決定するにあたり、まず HNCO 加水分解に対する CO<sub>2</sub> 濃度依存性の確認を行った。HNCO 加水分解に対する CO<sub>2</sub> 濃度依存性の確認のため、HNCO:150 ppm, NH<sub>3</sub>:150 ppm, H<sub>2</sub>O: 5%, O<sub>2</sub>:10%の条件(ガス流量 400 sccm, 触媒温度 170 °C)で、触媒に流通させるガス中の CO<sub>2</sub> 濃度を 0%→10%→5%→0%とステップ的に変化させた際の HNCO 濃度履歴を図 3-6 に示す。

図 3-6 より、CO<sub>2</sub> 濃度の変化に対して HNCO 濃度変化はみられず、HNCO の加水分解反応に対して CO<sub>2</sub> 濃度の依存性はみられないことを確認した。このため、触媒における HNCO 加水分解反応速度定数の決定にあたっては、HNCO, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> 濃度を変化させた実験を行った。

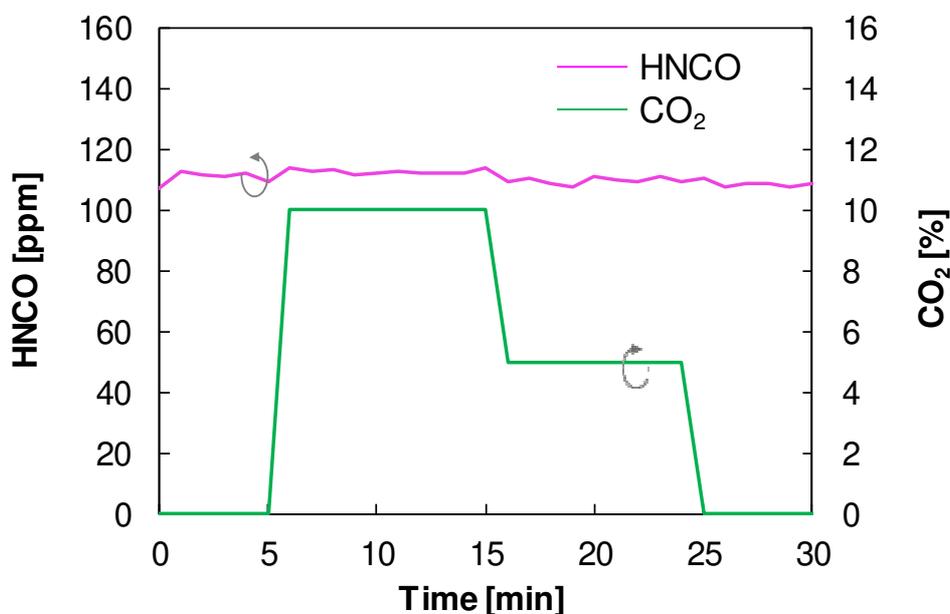


図 3-6 CO<sub>2</sub>-concentration dependence on HNCO hydrolysis.

### 3.3.2 (2) 触媒上の HNCO 加水分解反応次数の決定

図 3-7～図 3-9 に、150 °C および 170 °C において、基本のガス濃度条件を HNCO:150 ppm, NH<sub>3</sub>:150 ppm, H<sub>2</sub>O:5%, O<sub>2</sub>:10% として、HNCO 濃度のみを 90-150 ppm, H<sub>2</sub>O 濃度のみを 1-5%, NH<sub>3</sub> 濃度のみを 150-300 ppm と変化させた時の各ガス種の濃度（自然対数）と反応速度（自然対数）の関係をそれぞれ示す。グラフより得られる各ガス成分の反応次数は、それぞれ、HNCO : 0.4, H<sub>2</sub>O : 1.0, NH<sub>3</sub> : -0.7 であり、触媒での HNCO 加水分解反応速度は HNCO 濃度に対して 0.4 次反応, H<sub>2</sub>O 濃度に対して 1.0 次反応, NH<sub>3</sub> 濃度に対して -0.7 次反応であるといえる。つまり、(R3-2) 式において  $\alpha_{\text{cat}}=0.4$ ,  $\beta_{\text{cat}}=1.0$ ,  $\gamma_{\text{cat}}=0.7$  と決定できる。

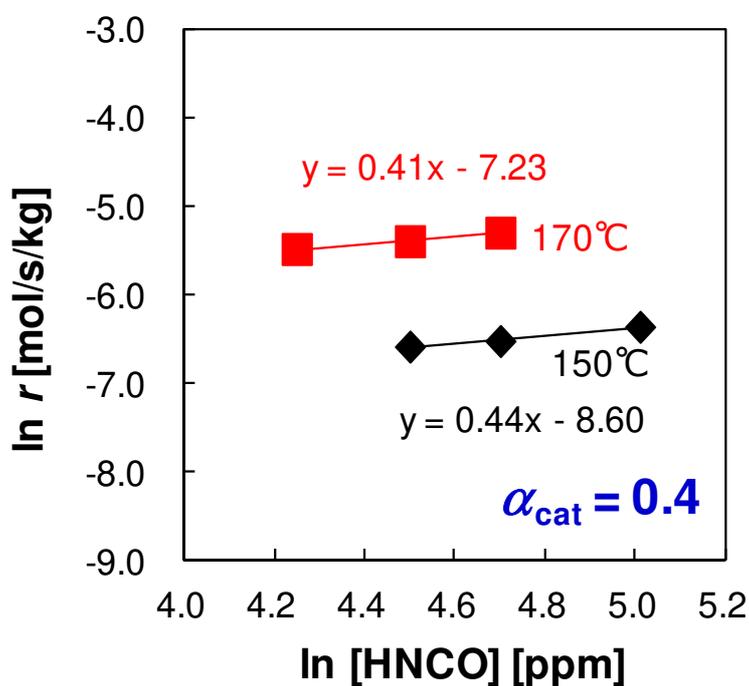


Fig. 3-7 Logarithm of reaction rate as a function of the logarithm of the HNCO concentration used to determine the reaction order with respect to HNCO ( $\alpha_{\text{cat}}$ ).

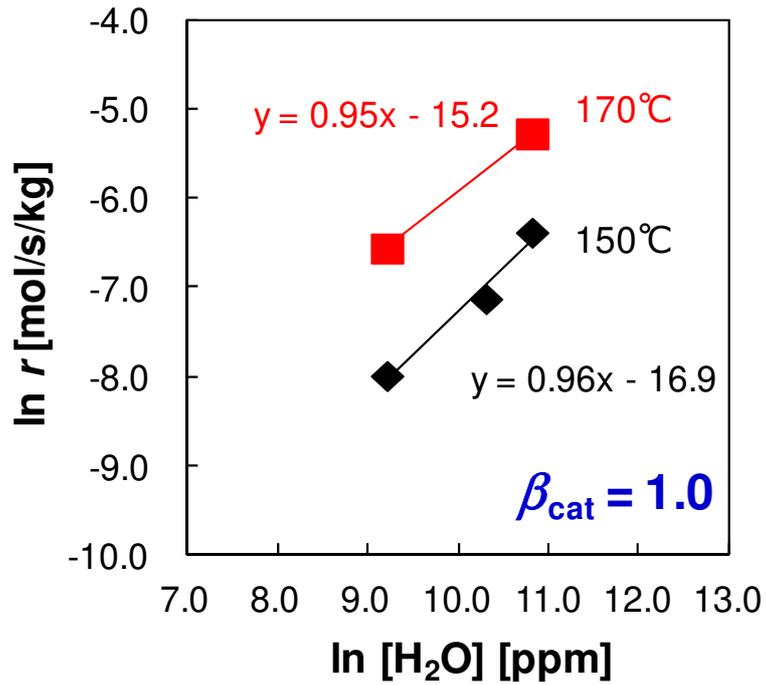


Fig. 3-8 Logarithm of reaction rate as a function of the logarithm of the  $\text{H}_2\text{O}$  concentration used to determine the reaction order with respect to  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\beta_{\text{cat}}$ ).

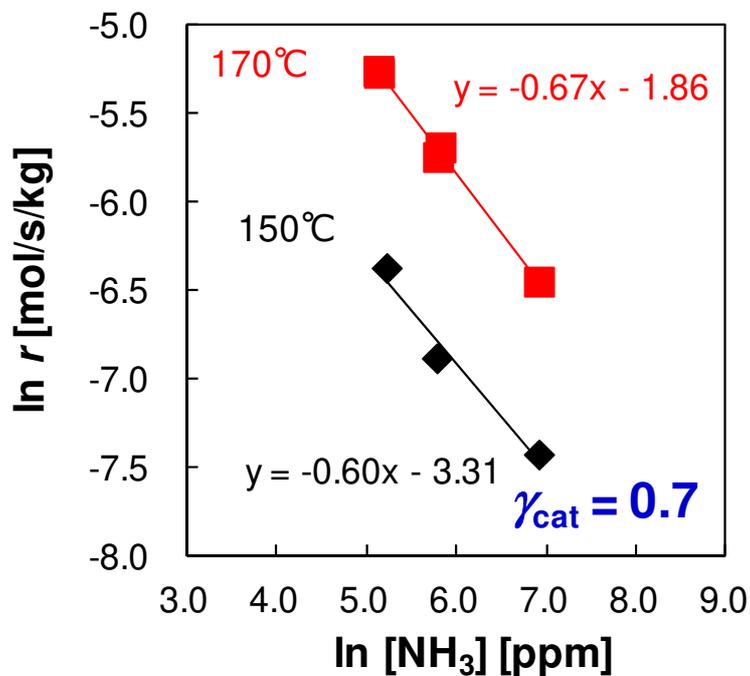


Fig. 3-9 Logarithm of reaction rate as a function of the logarithm of the  $\text{NH}_3$  concentration used to determine the reaction order with respect to  $\text{NH}_3$  ( $\gamma_{\text{cat}}$ ).

決定した反応次数を (R3-2) 式に代入し, 各温度, 各ガス濃度条件における反応速度の実験値から, 未知数を反応速度定数  $k_{cat}$  と吸着平衡定数  $K$  として実験値にフィッティングさせることで, 各温度での  $k_{cat}$  と  $K$  を求めた.  $k_{cat}$  と  $K$  のフィッティングにあたっては, 各温度条件において, 実験で得られた反応速度と計算による反応速度の差の自乗和が最小となる値で, かつ,  $k_{cat}$  の値がアレニウスプロット上で負の傾きを,  $K$  の値がアレニウスプロット上で正の傾きを持ち, それぞれのアレニウスプロットの決定係数 ( $R^2$ ) が最大となる値を採用した.

フィッティングにより得られた反応速度定数  $k_{cat}$  と吸着平衡定数  $K$  のアレニウスプロットを図 3-10 に示す. 図 3-10 より得られる傾きと切片から, 反応速度定数  $k_{cat}$  は (R3-6) 式のように決定した.

$$k_{cat} = 1.0 \times 10^{-3} \exp(-38200/RT) \quad R: \text{気体定数[J/mol/K]} \quad (R3-6)$$

$$T: \text{触媒温度[K]}$$

同様に, 図 3-10 から, 吸着平衡定数  $K$  は (R3-7) 式のように決定した.

$$K = 1.5 \times 10^{-5} \exp(30300/RT) \quad R: \text{気体定数[J/mol/K]} \quad (R3-7)$$

$$T: \text{触媒温度[K]}$$

以上より, 触媒上での H<sub>2</sub>CO 加水分解反応速度  $r_{cat}$  を (R3-8) 式のように決定した.

$$r_{cat} = k_{cat} [\text{H}_2\text{CO}]^{0.4} [\text{H}_2\text{O}]^{1.0} / (1 + K[\text{NH}_3]^{0.7}) \quad (R3-8)$$

$$\left( k_{cat} = 5.3 \times 10^{-4} \exp(-36200/RT) \right)$$

$$\left( K = 4.6 \times 10^{-6} \exp(34300/RT) \right)$$

得られた触媒での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度式を表 3-5 に示す. また, 図 3-11 に触媒での H<sub>2</sub>CO 加水分解反応 (140 °C から 170 °C) の H<sub>2</sub>CO 濃度と反応速度の関係を示す. 図 3-11 中のプロットは実験結果であり, 曲線は表 3-5 に示す数式より求めた計算値を示している.

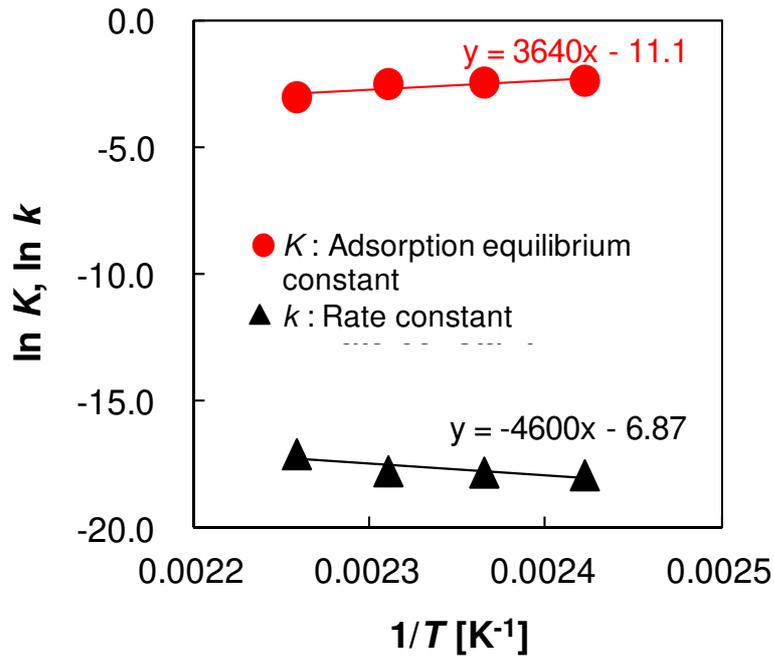


Fig. 3-10 Arrhenius plots of rate constant ( $k_{cat}$ ) and adsorption-equilibrium constant ( $K$ ).

Table 3-5 Reaction-rate equations and orders for HNCO hydrolysis on the catalyst.

$r = \frac{k_{cat} [HNCO]^{\alpha} [H_2O]^{\beta}}{1 + K [NH_3]^{\gamma}}$
$\alpha_{cat} = 0.4, \beta_{cat} = 1.0, \gamma_{cat} = 0.7$
$k_{cat} = 1.0 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{38200}{RT}\right)$
$K = 1.5 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{30300}{RT}\right)$

$R$  : ideal gas constant [J/mol/K]

$T$  : reaction temperature [K]

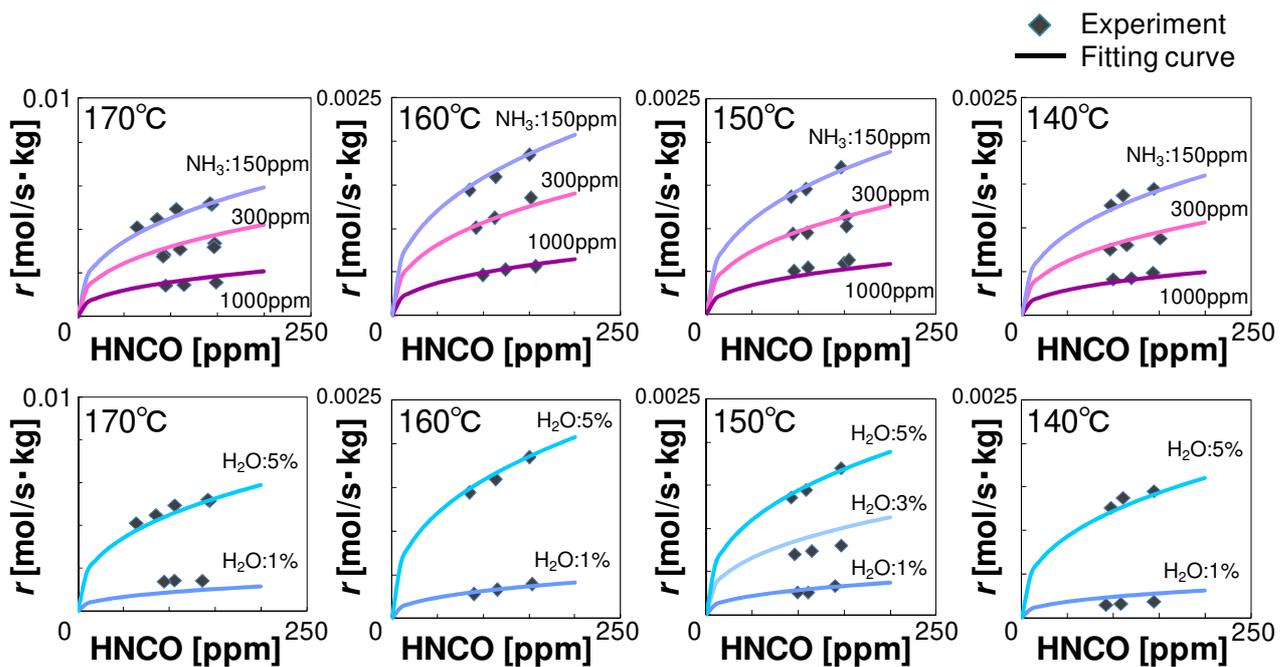


Fig. 3-11 Relationship between the concentration of HNCO and the reaction rate of HNCO hydrolysis on the catalyst (Cu-ZSM5), with varying the concentration of NH<sub>3</sub> or H<sub>2</sub>O at a temperature ranging from 140 to 170 °C.

### 3.4 結論

本章では、HNCO/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> ガスの濃度を制御可能な流通反応装置を構築し、気相および触媒上での HNCO 加水分解反応速度を計測することで、それぞれにおける HNCO の加水分解反応速度定数を取得した。HNCO 加水分解反応速度の計測にあたっては、第 2 章で構築した HNCO 発生装置より発生する純度 (99.5%) の HNCO を用い、HNCO 濃度計測精度 (ばらつき ± 2.0~2.9 ppm) の明らかな FT-IR と反応性の低い配管で構築した実験装置を用いた。

気相での HNCO の加水分解反応は、ディーゼルエンジンの排出ガス雰囲気のような、H<sub>2</sub>O 濃度が HNCO 濃度よりも 1000 倍程度高いような条件では、反応次数が 1 であり、H<sub>2</sub>O 濃度に依らない HNCO の擬一次反応とみなすことができた。

実験により取得した各温度における反応速度から、各温度での反応速度定数を求め、温度と反応速度定数に関するアレニウスプロットを作成することで、活性化エネルギーと頻度因子を取得した。この結果、気相での HNCO の加水分解反応の活性化エネルギーは 111 [kJ/mol]、頻度因子は  $3.2 \times 10^5$  [1/s] と得られた。今回得られた反応速度定数は既往研究よりも小さく、気相での HNCO の加水分解反応は、従来考えられていたものよりも進行しにくいことを示す結果であった。

触媒での HNCO の加水分解反応は、反応生成物である NH<sub>3</sub> の触媒上への吸着が HNCO の加水分解反応速度に影響を及ぼすため、NH<sub>3</sub> の吸着を考慮可能な Langmuir-Hinshelwood 型速度式を用いて反応速度を表現した。実験により、HNCO、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> の反応次数をそれぞれ 0.4、1.0、0.7 と決定し、各温度、各ガス濃度条件における反応速度から、反応速度定数および吸着平衡定数を求めた。これにより、温度、ガス濃度 (HNCO、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O) に対して、触媒上での HNCO 加水分解反応速度を表現することが可能となった。

以上より得られた、気相および触媒上での HNCO の加水分解反応速度式と加水分解反応速度定数を改めて表 3-6 に記す。

Table 3-6 Reaction-rate equations and rate constants for HNCO hydrolysis in the gas phase and over the catalyst.

HNCO hydrolysis	Reaction-rate equation	Reaction-rate constant
Gas phase reaction	$r = k_{\text{gas}}[\text{HNCO}]^{1.0}$	$k_{\text{gas}} = 3.2 \times 10^5 \exp(-11100/RT)$
Catalytic reaction	$r_{\text{cat}} = k_{\text{cat}} [\text{HNCO}]^{0.4} [\text{H}_2\text{O}]^{1.0} / (1 + K[\text{NH}_3]^{0.7})$	$k_{\text{cat}} = 1.0 \times 10^{-3} \exp(-38200/RT)$ $K = 1.5 \times 10^{-5} \exp(30300/RT)$

R : 気体定数[J/mol/K], T : 触媒温度[K]

## 参 考 文 献

- (1) Sung D. Yim, Soo J. Kim, Joon H. Baik, In-Sik Nam. "Decomposition of Urea into  $\text{NH}_3$  for SCR Process", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, pp.4856–4863, 2004.
- (2) Exothermia SA. "*Axisuite Documentation VERSION 2015A USER GUIDE*".
- (3) Gaia Piazzesi, Oliver Krocher, Martin Elsener, Alexander Wokaun. "Adsorption and Hydrolysis of Isocyanic Acid on  $\text{TiO}_2$ ", *Applied Catalysis B: Environmental*, 65, pp.55–61, 2006.
- (4) Gaia Piazzesi, Mukundan Devadas, Oliver Krocher, Martin Elsener, Alexander Wokaun. "Isocyanic Acid Hydrolysis over Fe-ZSM5 in Urea-SCR", *Catalysis Communications*, Vol. 7, Issue 8, pp.600–603 (2006)
- (5) Martin Elsener, Michael Kleemann, Manfred Koebel. "Hydrolysis of Isocyanic Acid on SCR Catalysts", *PSI Scientific Report*, Vol. V, 1998, pp.85–86.
- (6) 鍵谷勤. 『化学反応の速度論的研究法(上)』, 化学同人, 1970.
- (7) 小宮山宏. 『速度論—Rate Processes—』, 朝倉書店, 1990.
- (8) Michelle McGarraghy, Anthony F. Hegarty. "Experimental and Throretical Evidence for a Concerted Catalysis by Water Clusters in the Hydrolysis of Isocyanates", *Journal of Organic Chemistry*, 63 (20), pp. 6867–6877 (1998).
- (9) André Nicolle, Stefania Cagnina, Theodorus de Bruin. "First-principle Based Modeling of Urea Decomposition Kinetics in Aqueous Solutions", *Chemical Physics Letters*, 664, pp. 149–153 (2016).

## 第4章 ディーゼル排気中での HNCO の副反応

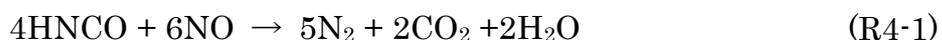
### 4.1 緒言

本研究では HNCO の加水分解反応速度を計測することを目的とし、気相および触媒上での HNCO 加水分解反応速度式を取得した。ただし、実排出ガス雰囲気中では、H<sub>2</sub>O 以外の共存ガスが存在するため、HNCO が排出ガス中の共存ガスと反応する場合には、加水分解反応以外の HNCO が関与する化学反応が起きる可能性がある。この場合、HNCO からの NH<sub>3</sub> 生成の低下を招く可能性があり、尿素 SCR システム構築に求められる、尿素からの NH<sub>3</sub> 生成の予測に際しては、これらの反応を考慮する必要がある。

本章では、HNCO の加水分解反応を主反応、これ以外の HNCO と排出ガス中の共存ガスとの反応を副反応と定義し、副反応が主反応に及ぼす影響を、NH<sub>3</sub> 生成の観点から調査した。ディーゼルエンジンの排出ガスの主な成分は、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> である。このうち、O<sub>2</sub> については、通常運転時（リーン燃焼時）に、数%オーダーの濃度で排出ガス中に含まれることが知られている<sup>(1)</sup>。このため、O<sub>2</sub> は実排出ガス中で HNCO と触媒上で共存しうる成分であり、触媒上で HNCO の酸化反応が起きる可能性が考えられる。また、燃焼により生成する NO<sub>x</sub> についても、排出ガス中に数百 ppm オーダーの濃度で存在する<sup>(2),(3)</sup>。尿素 SCR システムは、この NO<sub>x</sub> を SCR 反応により浄化する排気後処理装置であり、尿素水噴射により生成する NH<sub>3</sub> を用いて NO<sub>x</sub> 浄化を行う。このため、触媒上で同じオーダーの濃度の NO<sub>x</sub> と HNCO が共存し、両者が直接反応を起こす可能性が考えられる。なお、ディーゼルエンジンの排出ガスに含まれる NO<sub>x</sub> の大部分は NO である<sup>(4)</sup>ことから、本研究では、HNCO と NO の反応について注目した。

HNCO の酸化反応には、尿素からの NH<sub>3</sub> 生成過程において、NH<sub>3</sub> 生成量を減少させる可能性が考えられる。NH<sub>3</sub> については、Cu-ZSM5 触媒上で、おおよそ 350 °C 以上で酸化反応が起きることが知られており<sup>(5),(6)</sup>、これにより引き起こされる NH<sub>3</sub> 減少のために、Cu-ZSM5 の NO<sub>x</sub> 浄化率が 350 °C 以上の温度域で低下することが、Cu-ZSM5 触媒の課題とされてきた。HNCO についても、HNCO の酸化反応が加水分解反応より速い反応速度で進行する場合には、NH<sub>3</sub> 酸化と同様に、NH<sub>3</sub> 濃度低下による NO<sub>x</sub> 浄化率の低下を引き起こす可能性がある。

HNCO と NO の反応は、HNCO-SCR 反応<sup>(7)</sup>として提唱されている。HNCO-SCR 反応は、(R4-1)、(R4-2) 式により、NO が HNCO により還元される反応である。HNCO-SCR 反応が HNCO の加水分解反応と比較して速い反応速度で進行する場合には、HNCO より生成する NH<sub>3</sub> 生成量が低下することが考えられる。しかしながら、これらの反応について、反応速度定数を示している研究例はない。



本研究では、H<sub>2</sub>CO の酸化反応、H<sub>2</sub>CO-SCR 反応を H<sub>2</sub>CO 加水分解反応の副反応と定義し、流通反応装置を用いて、Cu-ZSM5 触媒上での H<sub>2</sub>CO 加水分解反応にこれらの副反応が及ぼす影響を調査した。

## 4.2 実験装置

ディーゼルエンジン排出ガス雰囲気では、HNCO の加水分解反応と同時に、HNCO の酸化反応、および HNCO-SCR 反応が起きる可能性がある。本研究では、流通反応装置を用いて、これらの副反応が、HNCO の加水分解反応による NH<sub>3</sub> 生成に及ぼす影響を調査した。

### 4.2.1 流通反応装置

第 3 章で利用した流通反応装置に、O<sub>2</sub> および NO ガス供給ラインを追加し、ライン上に設置したマスフローコントローラで流量を制御することにより、ガス濃度を調整した。ガス分析計および触媒についても、第 3 章で用いたものと同じ FT-IR と Cu-ZSM5 触媒を使用した。

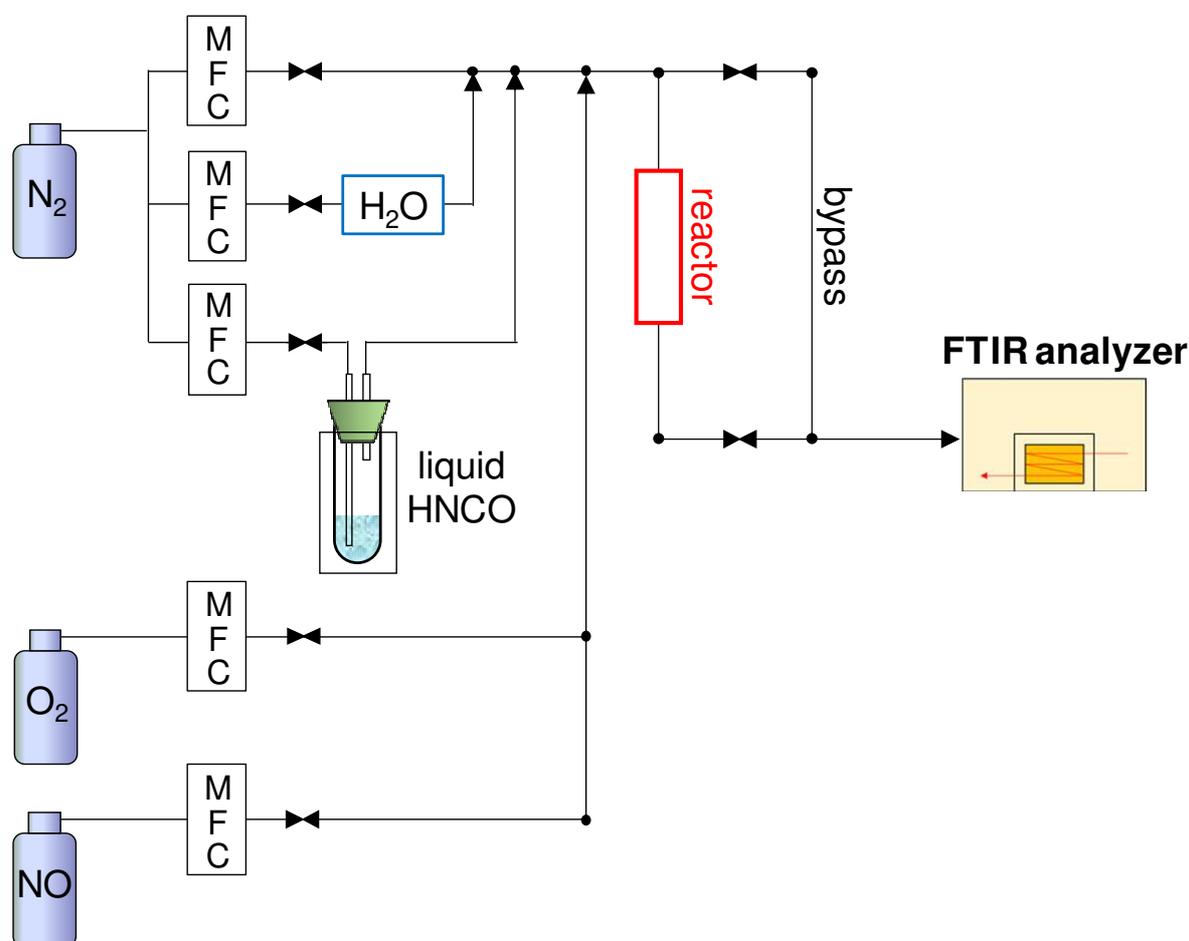


Fig. 4-1 Schematic diagram of the catalyst reactor system for HNCO side reactions.

## 4.2.2 実験条件

### 4.2.2 (1) HNCO の酸化反応が HNCO からの NH<sub>3</sub> 生成に及ぼす影響の調査

HNCO の酸化反応が HNCO からの NH<sub>3</sub> 生成に及ぼす影響を調査するために、以下の2つの実験を実施し、それぞれの実験において計測される NH<sub>3</sub> 濃度の比較を行った。実験条件を表 4-1 に示す。

まず、実験条件 1 に示すように、「HNCO 供給実験」として、HNCO:150 ppm, O<sub>2</sub>:10 %, H<sub>2</sub>O:5%を含む N<sub>2</sub> ベースの試料ガスを触媒に供給し、触媒温度を 100 °C から 500 °C に 5 °C/min で昇温させたときの NH<sub>3</sub> 濃度変化を測定した。次に、比較のための「NH<sub>3</sub> 供給実験」として、実験条件 2 に示すように、NH<sub>3</sub>:150 ppm, O<sub>2</sub>:10 %, H<sub>2</sub>O:5%を含む N<sub>2</sub> ベースの試料ガスを触媒に供給し、触媒温度を 100 °C から 500 °C に 5 °C/min で昇温させたときの NH<sub>3</sub> 濃度変化を測定した。

HNCO 供給実験と NH<sub>3</sub> 供給実験のそれぞれの実験における NH<sub>3</sub> 濃度が一致する場合、HNCO は反応式 (R1-2) 式により全量の HNCO が加水分解により NH<sub>3</sub> に分解しているものと考えられ、HNCO の酸化反応は HNCO からの NH<sub>3</sub> の生成にほとんど影響を及ぼさないといえる。

Table 4-1 Experimental conditions for evaluating the effect of the reaction of HNCO with O<sub>2</sub> on HNCO hydrolysis.

	Temp. [°C]	HNCO [ppm]	NH <sub>3</sub> [ppm]	O <sub>2</sub> [%]	H <sub>2</sub> O [%]
1	100 -500 (5 °C/min)	150	-	10	5
2		-	150		

#### 4.2.2 (2) HNCO-SCR 反応が HNCO からの NH<sub>3</sub> 生成に及ぼす影響の調査

HNCO-SCR 反応が HNCO からの NH<sub>3</sub> 生成に及ぼす影響を調査するために、以下の 2 つの実験を実施し、それぞれの実験における NH<sub>3</sub> 濃度の比較を行った。実験条件を表 4-2 に示す。

まず、実験条件 3 に示すように、「HNCO 供給実験」として、HNCO:150 ppm, NO:150 ppm, O<sub>2</sub>:10 %, H<sub>2</sub>O:5%を含む N<sub>2</sub> ベースの試料ガスを触媒に供給し、触媒温度が 100 °C から 500 °C の 7 水準において、NH<sub>3</sub> 濃度を測定した。次に、比較のための「NH<sub>3</sub> 供給実験」として、実験条件 4 に示すように、NH<sub>3</sub>:150 ppm, NO:150 ppm, O<sub>2</sub>:10 %, H<sub>2</sub>O:5%を含む N<sub>2</sub> ベースの試料ガスを触媒に供給し、触媒温度が 100 °C から 500 °C の 7 水準において、NH<sub>3</sub> 濃度を測定した。

HNCO 供給実験と NH<sub>3</sub> 供給実験のそれぞれの実験における NH<sub>3</sub> 濃度が一致する場合、HNCO は反応式 (R1-2) 式により全量の HNCO が加水分解により NH<sub>3</sub> に分解した後に、NO との Standard SCR 反応 (R1-3) を起こすものとみなすことができ、HNCO-SCR 反応は、HNCO からの NH<sub>3</sub> の生成にほとんど影響を及ぼさないといえる。

Table 4-2 Experimental conditions for evaluating the effect of the reaction of HNCO with NO on HNCO hydrolysis.

	Temp. [°C]	HNCO [ppm]	NH <sub>3</sub> [ppm]	NO [ppm]	O <sub>2</sub> [%]	H <sub>2</sub> O [%]
3	100,150,200,300	150	-	150	10	5
4	350,400,500	-	150			

### 4.3 実験結果と考察

#### 4.3.1 HNCO の酸化反応が HNCO からの NH<sub>3</sub> 生成に及ぼす影響

O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O が存在する条件下で, HNCO 供給実験と NH<sub>3</sub> 供給実験のそれぞれの実験における, 触媒温度に対するガス濃度履歴を図 4-2 に示す. HNCO 供給実験については, NH<sub>3</sub> 濃度のほかにも HNCO 濃度と CO<sub>2</sub> 濃度も併記し, NH<sub>3</sub> 供給実験については, NH<sub>3</sub> 濃度のみを示す.

図 4-2 をみると, 170 °C 以上の温度域における HNCO 供給実験と NH<sub>3</sub> 供給実験の NH<sub>3</sub> 濃度はおおむね一致することがわかる. これから, 170 °C 以上の H<sub>2</sub>O が存在する条件においては, HNCO の加水分解反応は, HNCO の酸化反応と比較して十分に速く, 大部分の HNCO は NH<sub>3</sub> に加水分解するものと考えられる. すなわち, 170 °C 以上では, HNCO の酸化反応は, HNCO からの NH<sub>3</sub> 生成にほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった. 一方, 170 °C 以下の温度域では, HNCO 供給時に NH<sub>3</sub> 濃度の低下がみられるが, 生成した NH<sub>3</sub> 濃度は低下した HNCO 濃度と同程度であり, HNCO の加水分解による NH<sub>3</sub> 生成が低下したものと考えられる. したがって, 170 °C 以下では, HNCO の酸化反応はみられないといえる.

なお, いずれの実験においても, 350 °C 以上の温度域で NH<sub>3</sub> 濃度の減少がみられるのは, NH<sub>3</sub> が Cu-ZSM5 触媒により酸化され, 減少したためである<sup>(4)</sup>.

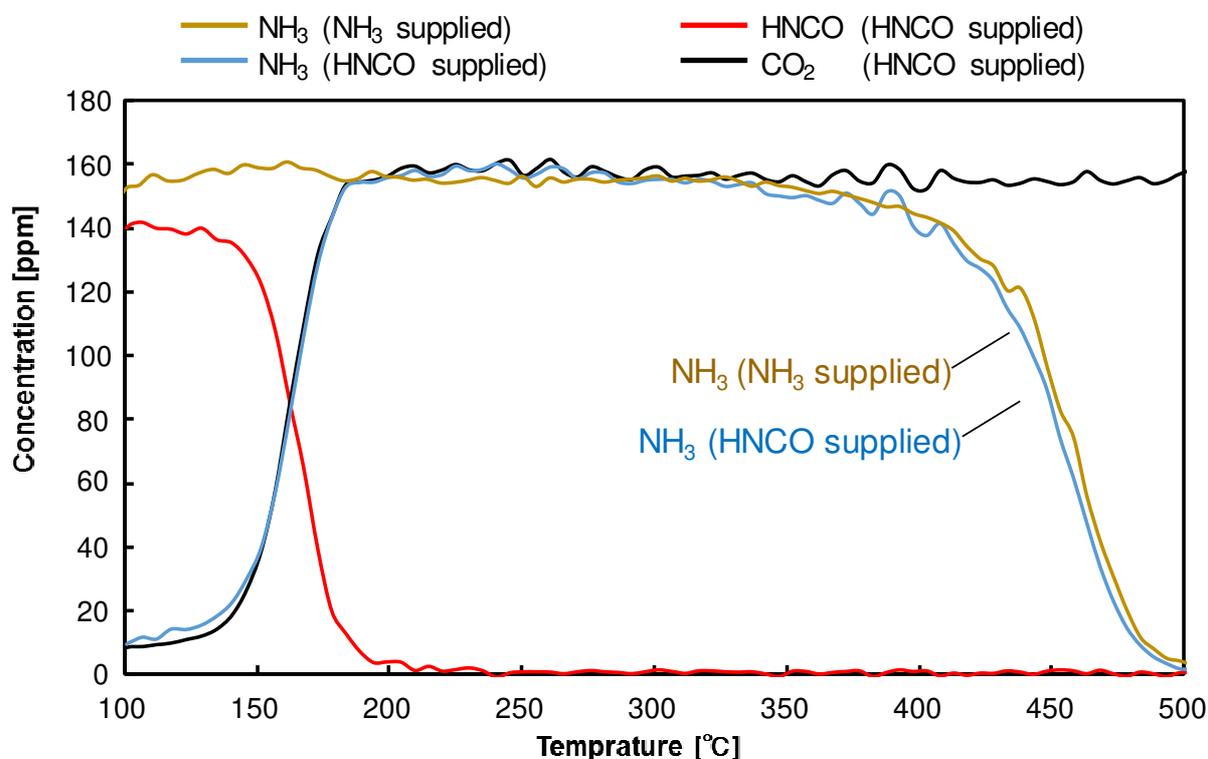


Fig. 4-2 Comparison of NH<sub>3</sub> concentration under the conditions where HNCO/O<sub>2</sub> or NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> mixtures introduced into the flow reactor.

### 4.3.2 H<sub>2</sub>CO-SCR 反応が H<sub>2</sub>CO からの NH<sub>3</sub> 生成に及ぼす影響

NO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O が存在する条件下で, H<sub>2</sub>CO 供給実験と NH<sub>3</sub> 供給実験のそれぞれの実験における, 触媒温度に対するガス濃度の関係を図 4-3 に示す.

図 4-3 をみると, 200 °C 以上の温度域における H<sub>2</sub>CO 供給時と NH<sub>3</sub> 供給時の NH<sub>3</sub> 濃度は一致していることがわかる. これから, 200 °C 以上の H<sub>2</sub>O が存在する条件においては, H<sub>2</sub>CO-SCR 反応と比較して, H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度が十分に速く, 全量の H<sub>2</sub>CO が NH<sub>3</sub> に加水分解した後に, NO との Standard SCR 反応が生じているものと考えられる. 確認のため, H<sub>2</sub>CO 供給時と NH<sub>3</sub> 供給時との NO<sub>x</sub> 濃度を比較すると, 両者は一致しており, これからも NH<sub>3</sub> 生成量に差がないことがわかる. すなわち, 200 °C 以上では, H<sub>2</sub>CO-SCR 反応は, H<sub>2</sub>CO からの NH<sub>3</sub> 生成にほとんど影響を及ぼさないことが確認された. 一方, 触媒温度が 200 °C 以下の条件において, H<sub>2</sub>CO 供給時に NH<sub>3</sub> 濃度に差がみられるのは, 200 °C 以下では H<sub>2</sub>CO の加水分解反応による NH<sub>3</sub> 生成量が低下するためである. また, 両者の NO<sub>x</sub> 濃度が一致していることから, H<sub>2</sub>CO-SCR 反応による NO<sub>x</sub> 低減はみられないといえる.

なお, 300 °C 以上の温度域でみられる NH<sub>3</sub> 濃度と NO<sub>x</sub> 濃度の差は, NH<sub>3</sub> 酸化による NO<sub>x</sub> 浄化性能の低下および NO<sub>x</sub> 生成が原因となり生じているものと考えられる.

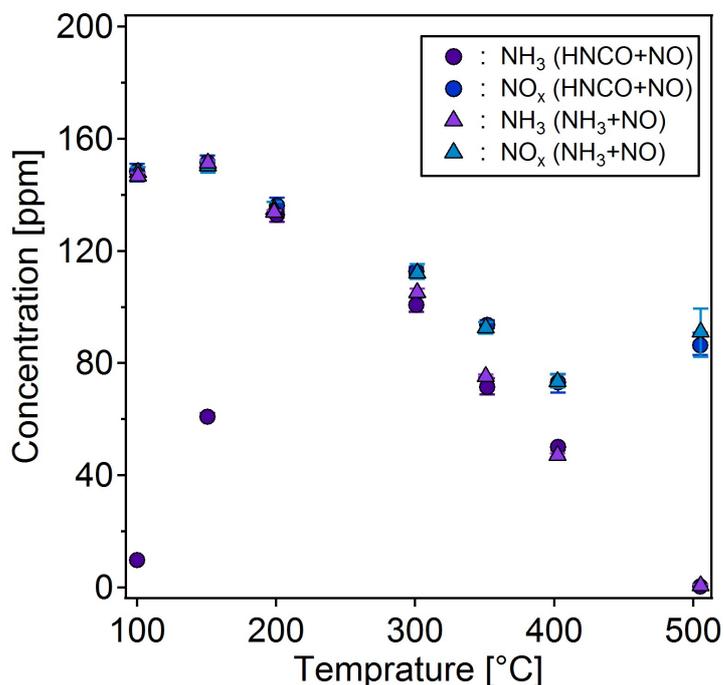


Fig. 4-3 Comparison of NH<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> concentration under the conditions where H<sub>2</sub>CO/NO or NH<sub>3</sub>/NO mixtures introduced into the flow reactor.

#### 4.4 結論

本研究では Cu-ZSM5 触媒上を設置した流通反応装置を用いて、H<sub>2</sub>CO 加水分解反応の副反応と定義した H<sub>2</sub>CO の酸化反応と H<sub>2</sub>CO-SCR 反応が、H<sub>2</sub>CO の加水分解反応に及ぼす影響を調査した。

H<sub>2</sub>CO の酸化反応が H<sub>2</sub>CO からの NH<sub>3</sub> 生成に及ぼす影響は、H<sub>2</sub>CO または NH<sub>3</sub> を含む試料ガスを O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O が存在する条件で、触媒温度を昇温しながら Cu-ZSM5 触媒に供給した際の NH<sub>3</sub> 濃度を比較することにより調査した。この結果、H<sub>2</sub>CO 供給実験と NH<sub>3</sub> 供給実験のそれぞれの実験における NH<sub>3</sub> 濃度が、170 °C以上の温度域でおおむね一致した。このことから、170 °C以上の温度域では、H<sub>2</sub>CO の酸化反応と比較して H<sub>2</sub>CO の加水分解反応が十分に速く、H<sub>2</sub>CO の酸化反応は H<sub>2</sub>CO からの NH<sub>3</sub> 生成にほとんど影響を及ぼさないことが示された。また、170 °C以下の温度域では、H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度は低下するが、H<sub>2</sub>CO の酸化反応はみられず、ここでも H<sub>2</sub>CO の酸化反応は H<sub>2</sub>CO からの NH<sub>3</sub> 生成にほとんど影響を及ぼさないことが示された。

H<sub>2</sub>CO-SCR 反応が H<sub>2</sub>CO からの NH<sub>3</sub> 生成に及ぼす影響は、H<sub>2</sub>CO または NH<sub>3</sub> を含む試料ガスを NO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O が存在する条件で、触媒温度を変化させて Cu-ZSM5 触媒に供給した際の NH<sub>3</sub> 濃度を比較することにより調査した。この結果、H<sub>2</sub>CO 供給実験と NH<sub>3</sub> 供給実験のそれぞれの実験における NH<sub>3</sub> 濃度が、200 °C以上の温度域でおおむね一致した。このことから、200 °C以上の温度域では、H<sub>2</sub>CO-SCR 反応と比較して H<sub>2</sub>CO の加水分解反応が十分に速く、H<sub>2</sub>CO-SCR 反応は H<sub>2</sub>CO からの NH<sub>3</sub> 生成にほとんど影響を及ぼさないことが示された。また、200 °C以下の温度域では、H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度は低下するが、H<sub>2</sub>CO-SCR 反応はみられず、ここでも H<sub>2</sub>CO-SCR 反応は H<sub>2</sub>CO からの NH<sub>3</sub> 生成にほとんど影響を及ぼさないことが示された。

なお、H<sub>2</sub>CO 酸化反応実験では 170 °Cで、H<sub>2</sub>CO-SCR 反応実験では 200 °Cで、H<sub>2</sub>CO の全量が NH<sub>3</sub> に分解され、その温度には乖離があったが、これは H<sub>2</sub>CO-SCR 反応実験では連続昇温を行わず、50 °C間隔でデータを取得したためである。H<sub>2</sub>CO-SCR 反応実験で連続昇温を行う場合には、170 °C以上で、H<sub>2</sub>CO の全量が NH<sub>3</sub> に分解されることが確認できるものと考えられる。

以上より、H<sub>2</sub>CO と O<sub>2</sub> による H<sub>2</sub>CO の酸化反応や H<sub>2</sub>CO と NO による H<sub>2</sub>CO-SCR 反応などの副反応は、ディーゼルエンジン排出ガス雰囲気における、Cu-ZSM5 触媒上での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応による NH<sub>3</sub> 生成に対して、ほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった。

## 参 考 文 献

- (1) John B. Heywood. "Internal Combustion Engine Fundamentals", McGRAW-HILL INTERNATIONAL EDITIONS.
- (2) Evan Ngan, Philip Wetzel, James M Jr., Yong Yue, Budhadeb Mahakul. "Final Tier 4 Emission Solution Using An Aftertreatment System with a Fuel Reformer, LNT, DPF and Optional SCR", *SAE International*, 2011-01-2197, 2011.
- (3) Mojghan Naseri, Ceren Aydin, Shadab Mulla, Raymond Conway, Sougato Chatterjee. "Development of Emission Control Systems to Enable High NO<sub>x</sub> Conversion on Heavy Duty Diesel Engines", *SAE International*, 2015-01-0992, 2015.
- (3) Craig T Bowman, "Kinetics of Pollutant Formation and Destruction in Combustion", *Progress in Energy and Combustion Science*, vol.1, pp. 33-45, 1975.
- (4) Naoki Ohya, Kohei Hiyama, Kotaro Tanaka, Mitsuru Konno, Atsuko Tomita, Takeshi Miki, Yutaka Tai, "Kinetic Modeling Study of NO<sub>x</sub> Conversion Based on Physicochemical Characteristics of Hydrothermally Aged SCR/DPF Catalyst", *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 10(3), 2017-10-08, 2017.
- (5) Teppei Ohori, Kohei Oka, Kazuo Osumi, Yutaka Itagaki , Naoya Ishikawa, "Improvement of Prediction Accuracy of SCR Catalyst Model under High Temperature Condition (First Report)", *Transactions of JSAE*, Vol.48, No.2, p.283-289, 2017.
- (6) Kohei Oka, Teppei Ohori, Kazuo Osumi, Yutaka Itagaki , Naoya Ishikawa, "Improvement of Prediction Accuracy of SCR Catalyst Model under High Temperature Condition (Second Report)", *Transactions of JSAE*, Vol.48, No.2, p.291-297, 2017.
- (7) Yue Ma, Xiaodong Wu, Junyu Zhang, Rui Ran, Duan Weng. "Urea-related Reactions and Their Active Sites over Cu-SAPO-34: Formation of NH<sub>3</sub> and Conversion of HNCO", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.227, pp.198-208, 2018.

## 第5章 イソシアン酸加水分解反応によるアンモニア生成の見積もり

### 5.1 緒言

近年の排出ガス規制の強化に伴い、新たな排気後処理装置の追加や改良など、排出ガス低減のための最適化が行われており、自動車の開発、設計過程は複雑化している。このため、従来までに行われていたような試作の繰り返しによる開発では、開発期間の長期化や試作のためのコスト増大してしまう。そこで、コンピュータによるシミュレーション計算を使用した排気後処理装置の性能予測を行い、試作品の候補を絞り込むことで、効率的な開発を可能とするモデルベース開発の重要性が注目されている<sup>①</sup>。

本研究では、尿素からの  $\text{NH}_3$  生成過程に注目し、第3章では、気相および Cu-ZSM5 触媒における HNCO の加水分解反応速度式の取得、また、第4章では、排出ガス中における HNCO の副反応として、HNCO の酸化反応と HNCO-SCR 反応が HNCO の加水分解反応へ及ぼす影響を調査した。これらの新しく得られた知見は、シミュレーションモデルに活用することで、 $\text{NO}_x$  浄化性能予測精度を向上させるものと考えられる。

本章では、本研究で得られた知見が尿素 SCR システムにおける  $\text{NH}_3$  生成量や  $\text{NO}_x$  浄化率に及ぼす影響を調査するため、得られた化学反応速度定数や知見を、市販の触媒の化学反応シミュレーションソフトに適用した。

## 5.2 実験装置

### 5.2.1 シミュレーションソフトの選定

本研究で使用した市販の触媒の化学反応シミュレーションソフトには、axisuite (version 2015A, Exothermia SA) を用いた。axisuite は、排気後処理デバイスおよびシステムのシミュレーション用モジュラーソフトウェアであり、排気システムの開発および最適化における幅広い用途に対応したソフト<sup>(2)</sup>である。これまでに、DOC の設計<sup>(3)</sup>、粒子捕集フィルタ上のすす燃焼の予測<sup>(4)</sup>、SCR 触媒上での NO<sub>x</sub> 浄化反応予測<sup>(5)</sup>やすすの共存影響<sup>(6)</sup>、SCR 触媒への NH<sub>3</sub> 吸着量予測<sup>(7)</sup>など、排気後処理装置の設計に関わる研究に多く用いられている。多くの自動車 OEM およびサプライヤーに採用されているため、その汎用性を考慮して本ソフトを選定した。

### 5.2.2 触媒化学反応シミュレーションの計算条件

触媒の化学反応のシミュレーションの計算にあたっては、以下の主要なパラメータを決定する必要がある。

- ・触媒の容積や材質などの触媒諸元と排気管形状
- ・流通させるガスの温度、流量および成分と濃度
- ・気相および触媒上での化学反応式、化学反応速度定数

本シミュレーション計算で用いる SCR 触媒の大きさは、実際のディーゼル乗用車に搭載されている大きさ (φ144 mm, 長さ 127 mm) とし、Cu-ZSM5 が 150 g/L 担持されたものを想定した。また、触媒には φ70 mm, 長さ 400 mm 排気管が、長さ 100 mm のコーンを介して接続するものとした。排気管径は実車を実測した値、排気管長さは実車の尿素水インジェクタから SCR 触媒までの距離を実測した値とした。シミュレーション計算に用いた排気レイアウトを図 5-1 に示す。

本計算では、簡単のため、触媒に流通するガスの流れは均一流れを、排気管および触媒は断熱を仮定し、排気管および触媒の温度はガス温度と同じプロファイルで上昇するように条件を設定した。流通させるガスの諸元、気相および触媒上での化学反応式、化学反応速度定数については、それぞれの計算で条件を変更した。

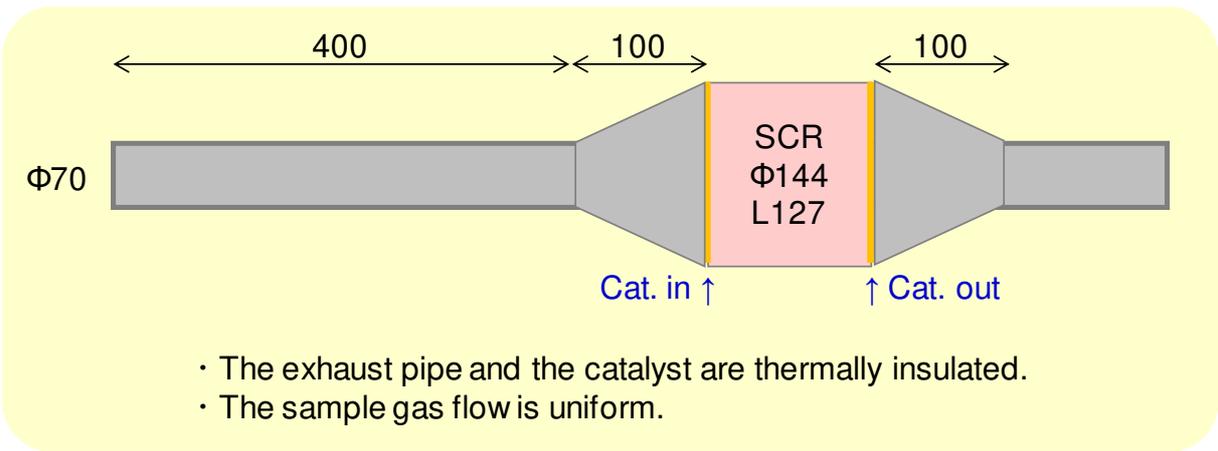


Fig. 5-1 Schematic diagram of exhaust pipe and catalyst for simulations.

### 5.2.3 気相における HNCO からの NH<sub>3</sub> 生成量の見積もり

気相における HNCO からの NH<sub>3</sub> 生成量の計算にあたっては、化学反応を気相における HNCO の加水分解反応のみに限定し、その反応速度定数には、本研究で得られた値、または、既往研究<sup>(8)</sup>の値を用いた。本研究と既往研究のそれぞれの反応速度定数を表 5-1 に示し、計算で流通させるガスの流量と成分、濃度については表 5-2 に示す。それぞれの条件におけるガスの流量は、図 5-2 に示される、乗用車用の 2.2 L の直列 4 気筒ディーゼルエンジンを用いて WLTC (Worldwide-harmonized Light vehicles Test Cycle) モードを運転した際の SCR 触媒における空間速度 (Space Velocity ; SV) を実測した結果から、代表条件として SV40,000 h<sup>-1</sup>、高流量条件として SV100,000 h<sup>-1</sup> を選定した。また、HNCO 濃度の設定にあたっては、一般的なディーゼルエンジンで法定モードを走行した場合のエンジンアウトの NO<sub>x</sub> 濃度<sup>(9),(10)</sup>を 300 ppm と想定し、これを浄化するための尿素 150 ppm を供給した際に発生しうる HNCO 濃度として、150 ppm と設定した。その他のガスについては、大部分の運転がリーン燃焼であるディーゼル排気雰囲気ariumを想定し、H<sub>2</sub>O : 5%、O<sub>2</sub> : 10%とし、N<sub>2</sub> バランスとした。

計算では、設定した各ガス流量条件において、排気管温度を上昇させた際の、触媒入口におけるガス濃度を求めた。さらに、排気管入口から触媒入口までにおける、排気管内での HNCO からの NH<sub>3</sub> 生成率について、温度(100~500 °C)と SV(SV 10,000 ~SV 300,000 h<sup>-1</sup>) に対するマップも作成した。温度と SV は一般的なディーゼルエンジンの運転を網羅することを想定して決定した。

Table 5-1 The reaction rate constants of HNCO hydrolysis in the gas phase for the simulations.

	Chemical reactions	A [1/s]	E [kJ/mol]	Reference
1	HNCO + H <sub>2</sub> O → NH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> (Gas)	3.2 × 10 <sup>5</sup>	111	This work
2		2.5 × 10 <sup>5</sup>	62.2	(8)

Table 5-2 Gas conditions for the simulations of HNCO hydrolysis in the gas phase.

	Temp. [°C]	HNCO [ppm]	H <sub>2</sub> O [%]	O <sub>2</sub> [%]	Space Velocity [h <sup>-1</sup> ]
1	100 - 500	150	5	10	40,000 & 100,000
2					

※N<sub>2</sub> balance

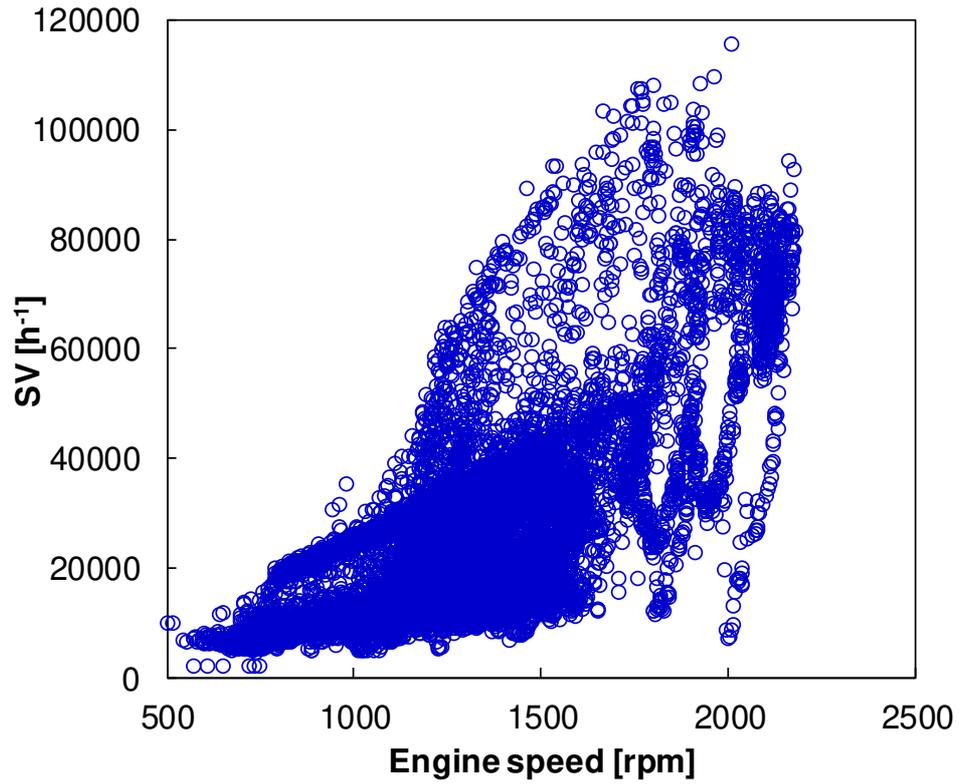


Fig. 5-2 Relationship between Engine speed and SV with 2.2L diesel engine operating at WLTC.

#### 5.2.4 触媒における HNCO からの NH<sub>3</sub> 生成量の見積もり

触媒における HNCO からの NH<sub>3</sub> 生成量の計算にあたっては、化学反応を触媒における HNCO の加水分解反応のみに限定し、その反応速度定数には、本研究と既往研究で得られた値を用いた。計算に使用した、触媒における HNCO の加水分解反応速度定数を表 5-3 に示す。また、流通させるガスの流量と成分、濃度を表 5-4 に示す。ガス流量は、気相反応の計算と同様に、SV 40,000 h<sup>-1</sup> と SV 100,000 h<sup>-1</sup> とした。また、ガス成分濃度についても、同様に、HNCO : 150 ppm, H<sub>2</sub>O : 5%, O<sub>2</sub> : 10% とし、N<sub>2</sub> バランスとした。

計算では、各ガス流量条件において、SCR 触媒温度を上昇させた際の、触媒出口におけるガス濃度を計算により求めた。また、触媒入口から出口までの間の HNCO からの NH<sub>3</sub> 生成率について、触媒温度(100~500 °C)と SV(SV 10,000~SV 300,000 h<sup>-1</sup>) に対するマップも作成した。触媒温度と SV は一般的なディーゼルエンジンの運転を網羅することを想定して決定した。

Table 5-3 The reaction rate constants of HNCO hydrolysis over the catalyst for the simulations.

	Chemical reactions	A [1/s]	E [kJ/mol]	Reference
1	HNCO + H <sub>2</sub> O → NH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> (Cat.)	1.0 × 10 <sup>-3</sup>	38.2	This work <sup>※</sup>
2		3.1 × 10 <sup>4</sup>	15.8	(8)

※See Table 3-6.

Table 5-4 Gas conditions for the simulations of HNCO hydrolysis over the catalyst.

	Temp. [°C]	HNCO [ppm]	H <sub>2</sub> O [%]	O <sub>2</sub> [%]	Space Velocity [h <sup>-1</sup> ]
1	100 - 500	150	5	10	40,000 & 100,000
2					

### 5.2.5 HNCO の加水分解反応が NO<sub>x</sub> 浄化率に及ぼす影響の調査

尿素 SCR システムの設計に用いられる化学反応モデルでは、HNCO の加水分解反応は速いものと考えられており、HNCO は直ちに H<sub>2</sub>O と加水分解反応を起こし NH<sub>3</sub> を生成する仮定が置かれていることがある<sup>(11)</sup>。このようなシミュレーションモデルを用いた場合、HNCO の加水分解反応速度は NH<sub>3</sub> 生成において考慮されない。本節では、HNCO の加水分解反応が NO<sub>x</sub> 浄化に及ぼす影響を調査するため、NO<sub>x</sub> の還元剤に NH<sub>3</sub> を供給した場合と HNCO を供給した場合の比較を行った。

本計算では、気相での化学反応を HNCO の加水分解反応のみ、触媒上での化学反応を HNCO の加水分解反応および NH<sub>3</sub>-SCR 反応とした。シミュレーション計算に用いた各化学反応の反応速度定数を表 5-5 に示す。気相および触媒での HNCO の加水分解反応速度定数には、本研究で得られた値を用いた。また、触媒での NH<sub>3</sub>-SCR 反応としては、代表的な Standard SCR 反応、Fast SCR 反応、Slow SCR 反応 (R1-4 ~ R1-6) を仮定した。なお、NH<sub>3</sub>-SCR 反応については、その反応速度定数の取得は行っていないため、各 NH<sub>3</sub>-SCR 反応の反応速度定数には、代表的な Cu-ZSM5 触媒上での反応速度定数として axisuite に標準で用いられている値<sup>(12)</sup>を用いた。

表 5-6 に、計算で SCR 触媒に流通させるガスの流量と成分、濃度を示す。ガス流量は、SV 40,000 h<sup>-1</sup> および SV 100,000 h<sup>-1</sup> の 2 水準とした。NO<sub>x</sub> の濃度は、最も反応速度の速い Fast-SCR 反応 (R1-5) を促進させるために、SCR 触媒の前段にある DOC で NO を NO<sub>2</sub> へ酸化し、NO : NO<sub>2</sub> = 1 : 1 に近づけるといふ後処理装置の設計思想に基づき<sup>(14), (15)</sup>、SCR 触媒に流通させる 150 ppm の NO<sub>x</sub> は、NO を 75 ppm、NO<sub>2</sub> を 75 ppm とした。NO<sub>x</sub> の還元剤は NO<sub>x</sub> の濃度と等量とし、HNCO の加水分解反応を考慮する場合には HNCO を 150 ppm、HNCO の加水分解反応を考慮しない場合には NH<sub>3</sub> を 150 ppm 供給した。HNCO 供給時と NH<sub>3</sub> 供給時の NO<sub>x</sub> 浄化性能を比較することで、HNCO の加水分解反応が NO<sub>x</sub> 浄化率に及ぼす影響を確認した。

Table 5-5 The reaction rate constants of HNCO hydrolysis and NH<sub>3</sub>-SCR for the simulations.

	Chemical reactions	A [s <sup>-1</sup> ]	E [kJ/mol]	Reference
1	NO + NO <sub>2</sub> + 2NH <sub>3</sub> → 2N <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O	5.0 × 10 <sup>18</sup>	45.0	(6)
2	4NO + 4NH <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> → 4N <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O	3.0 × 10 <sup>15</sup>	70.0	(6)
3	2NO <sub>2</sub> + 4NH <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> → 3N <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O	1.0 × 10 <sup>15</sup>	72.0	(6)
4	HNCO + H <sub>2</sub> O → NH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> (Gas)	3.2 × 10 <sup>5</sup>	111	This work
5	HNCO + H <sub>2</sub> O → NH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> (Cat.)	1.0 × 10 <sup>-3</sup>	38.2	This work <sup>※</sup>

※See Table 3-6.

Table 5-6 Gas conditions for the simulations of HNCO hydrolysis and NH<sub>3</sub>-SCR.

	Temp. [°C]	NO [ppm]	NO <sub>2</sub> [ppm]	HNCO [ppm]	NH <sub>3</sub> [ppm]	H <sub>2</sub> O [%]	O <sub>2</sub> [%]	Space Velocity [h <sup>-1</sup> ]
1	100 - 500	75	75	150	—	5	10	40,000 & 100,000
2				—	150			

## 5.3 計算結果と考察

### 5.3.1 気相における H<sub>2</sub>CO からの NH<sub>3</sub> 生成量の見積もり

気相における H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数に、本研究で取得した値と既往研究の値を用いて、H<sub>2</sub>CO の加水分解により生成する NH<sub>3</sub> 濃度（触媒入口）を算出したシミュレーション結果を図 5-3 (SV 40,000 h<sup>-1</sup>) および図 5-4 (SV 100,000 h<sup>-1</sup>) に示す。図 5-3 および図 5-4 中の実線が本研究の値を用いた結果であり、破線が既往研究の値を用いた結果である。

本研究で得られた H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数を用いた場合には、SV 40,000 h<sup>-1</sup>、SV 100,000 h<sup>-1</sup> のいずれの条件においても、H<sub>2</sub>CO の加水分解反応による NH<sub>3</sub> 生成はほとんどみられなかった。ガス温度が 700 °C と高温の場合でも、NH<sub>3</sub> 生成はほとんどみられなかったことから、実排出ガス条件では、気相において H<sub>2</sub>CO として供給される H<sub>2</sub>CO は、そのほとんどが加水分解することなく、H<sub>2</sub>CO のまま SCR 触媒に流入することが明らかとなった。

一方で、既往研究の H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数を用いた場合、SV40,000 h<sup>-1</sup> 条件では、約 400 °C から H<sub>2</sub>CO の加水分解による NH<sub>3</sub> 生成が起きはじめ、700 °C では 20 ppm 程度の NH<sub>3</sub> が生成することがわかる。SV 違いによる NH<sub>3</sub> 生成量を比較すると、より高 SV 条件の SV100,000 h<sup>-1</sup> 条件では、700 °C での NH<sub>3</sub> 生成は 10 ppm 程度となり、NH<sub>3</sub> 生成量が減少している。これは、高 SV 条件では、排気管内での滞留時間が短いため、気相で加水分解する H<sub>2</sub>CO の量が減少するためである。

図 5-5 に、本研究で得られた H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数を用いた場合の、ガス温度と SV に対する NH<sub>3</sub> 生成率を示したマップを示す。同様に、既往研究の H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数を用いた場合の、ガス温度と SV に対する NH<sub>3</sub> 生成率を図 5-6 に示す。NH<sub>3</sub> 生成率は、150 ppm の H<sub>2</sub>CO を供給した際に、気相で生成する NH<sub>3</sub> 濃度より算出した。これらから、本研究と既往研究の、どちらの加水分解反応速度定数を用いた場合においても、気相での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応による NH<sub>3</sub> 生成はほとんどみられないことがわかる。なお、既往研究の値を用いた場合には、触媒活性が高くなる高温 (500 °C)、かつ、触媒での滞留時間の長い低 SV (10,000 h<sup>-1</sup>) 条件において、最大で 8% 程度の NH<sub>3</sub> 生成率であった。

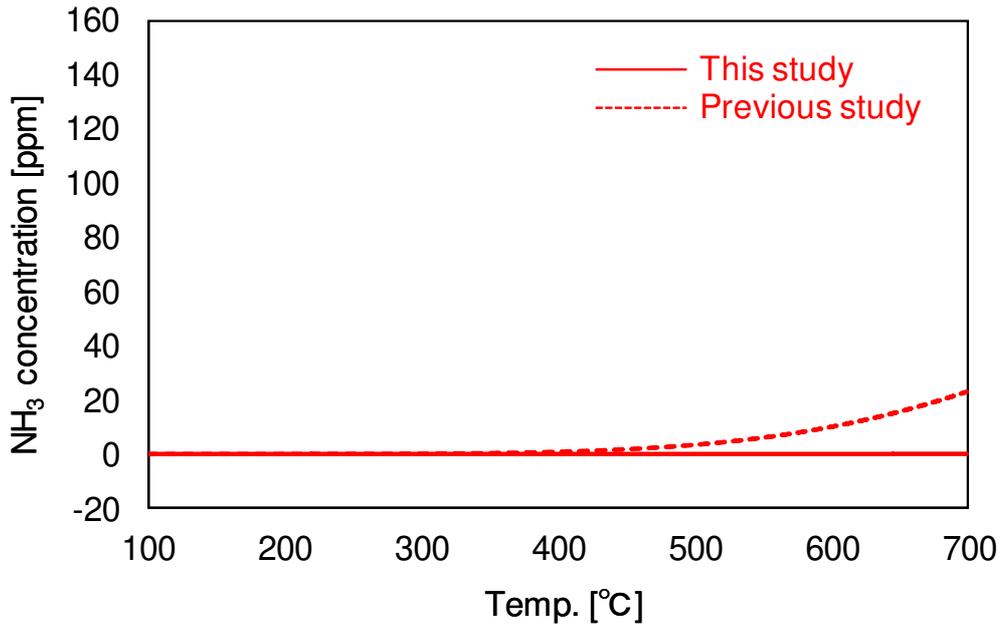


Fig. 5-3 Simulated NH<sub>3</sub>-concentration by H<sub>2</sub>CO hydrolysis in the gas phase using the reaction rate in this study and previous study at SV40,000 h<sup>-1</sup>.

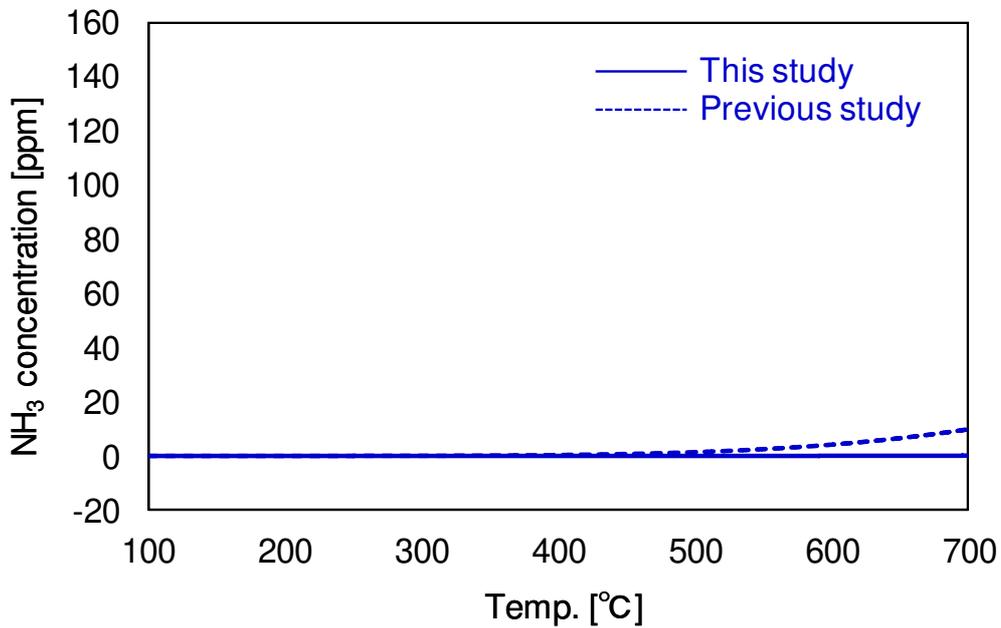


Fig. 5-4 Simulated NH<sub>3</sub>-concentration by H<sub>2</sub>CO hydrolysis in the gas phase using the reaction rate in this study and previous study at SV100,000 h<sup>-1</sup>.

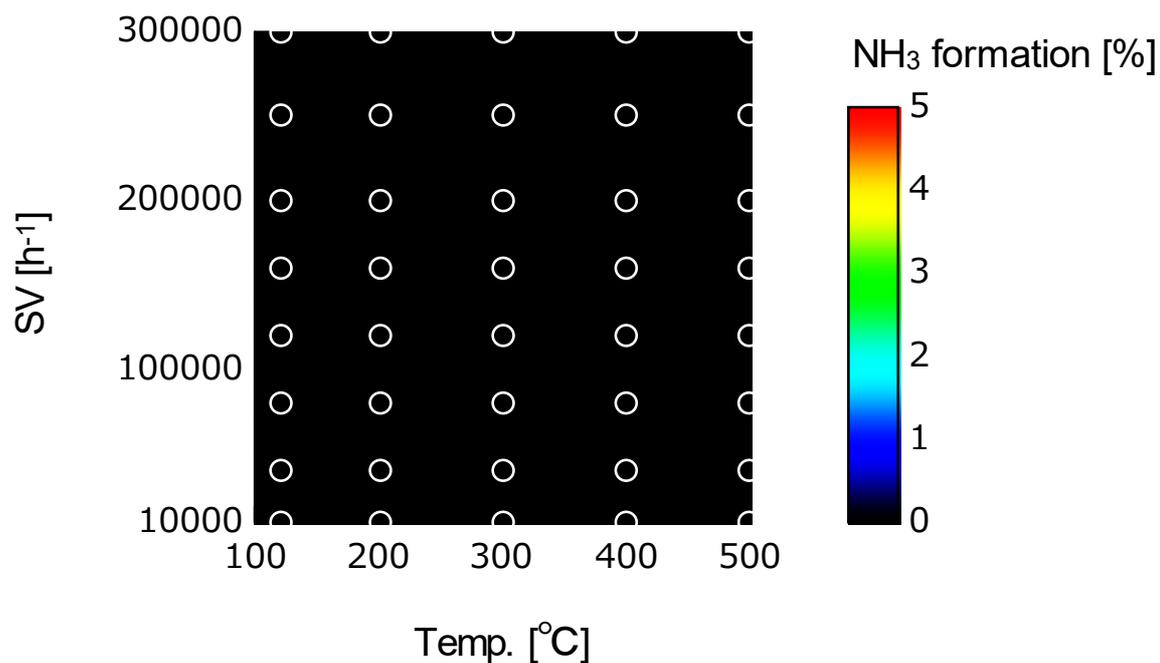


Fig. 5-5 Relationship between  $\text{NH}_3$  formation rate, catalyst temperature and SV using the reaction rate constants of H<sub>2</sub>CO hydrolysis in the gas phase in this study (H<sub>2</sub>CO was supplied at 150 ppm).  $\text{NH}_3$  formation [%] = Formed  $\text{NH}_3$  [ppm] / Supplied H<sub>2</sub>CO [ppm]  $\times$  100.

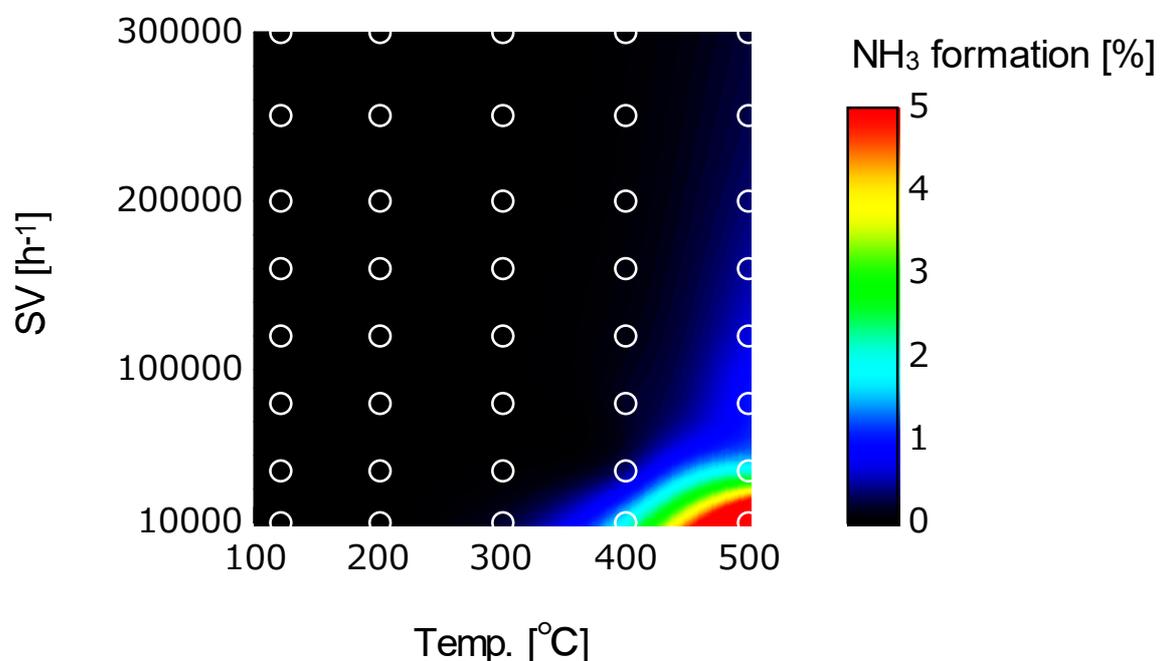


Fig. 5-6 Relationship between  $\text{NH}_3$  formation rate, catalyst temperature and SV using the reaction rate constants of H<sub>2</sub>CO hydrolysis in the gas phase in previous study (H<sub>2</sub>CO was supplied at 150 ppm).  $\text{NH}_3$  formation [%] = Formed  $\text{NH}_3$  [ppm] / Supplied H<sub>2</sub>CO [ppm]  $\times$  100.

### 5.3.2 触媒における H<sub>2</sub>NCO からの NH<sub>3</sub> 生成量の見積もり

触媒における H<sub>2</sub>NCO の加水分解反応速度定数に、本研究で取得した値、または、既往研究の値を用いて、H<sub>2</sub>NCO の加水分解により生成する NH<sub>3</sub> 濃度（触媒出口）をシミュレーションにより計算した結果を図 5-7 (SV 40,000 h<sup>-1</sup>) および図 5-8 (SV 100,000 h<sup>-1</sup>) に示す。

本研究で得られた H<sub>2</sub>NCO の加水分解反応速度定数を用いた場合には、SV 40,000 h<sup>-1</sup> 条件（図 5-7）では、160 °C 以上の温度域において全量の H<sub>2</sub>NCO が NH<sub>3</sub> へ分解した。より高 SV 条件となる SV 100,000 h<sup>-1</sup> 条件（図 5-8）では、190 °C 以上の温度域において、全量の H<sub>2</sub>NCO が NH<sub>3</sub> へ分解した。高 SV 条件では、触媒内のガス滞留時間の減少により同じ触媒温度における NH<sub>3</sub> 生成量が低下するため、H<sub>2</sub>NCO の全量が NH<sub>3</sub> に分解されるまでの温度が上昇したものと考えられる。

一方で、既往研究の H<sub>2</sub>NCO の加水分解反応速度定数を用いた場合には、いずれの SV 条件においても、100 °C 以上の温度域で、全量の H<sub>2</sub>NCO が NH<sub>3</sub> へ分解した。

本研究と既往研究の H<sub>2</sub>NCO 加水分解反応速度を用いて、H<sub>2</sub>NCO からの NH<sub>3</sub> 生成を比較した結果、低温領域（160～190 °C 以下）での NH<sub>3</sub> 生成量に大きな差がみられる。

図 5-9 に、本研究で得られた H<sub>2</sub>NCO の加水分解反応速度定数を用いた場合の、触媒温度と SV に対する NH<sub>3</sub> 生成率を示したマップを示す。同様に、既往研究の H<sub>2</sub>NCO の加水分解反応速度定数を用いた場合の、触媒温度と SV に対する NH<sub>3</sub> 生成率を図 5-10 に示す。なお、NH<sub>3</sub> 生成率は、150 ppm の H<sub>2</sub>NCO を触媒に供給した際に生成する NH<sub>3</sub> 濃度より算出した。

図 5-9 と図 5-10 を比較すると、いずれも 300 °C 以上の高温条件では、SV によらず、ほぼ 100% の NH<sub>3</sub> 生成率を示すことがわかる。一方で、触媒活性の低い低温度域および触媒でのガス滞留時間が短い高 SV 条件では、本研究で得られた H<sub>2</sub>NCO の加水分解反応速度定数を用いた場合に、NH<sub>3</sub> 生成率が低下みられ、例えば、120 °C、SV 40,000 h<sup>-1</sup> 条件では NH<sub>3</sub> 生成率は 50% 程度まで低下することがわかる。低温高 SV 条件では、触媒における H<sub>2</sub>NCO の加水分解反応速度の低下により、H<sub>2</sub>NCO からの NH<sub>3</sub> 生成率が低下することが考えられ、このような条件では、尿素からの NH<sub>3</sub> 生成において、本研究で得られた H<sub>2</sub>NCO の加水分解反応定数を用いる意義が大きいといえる。

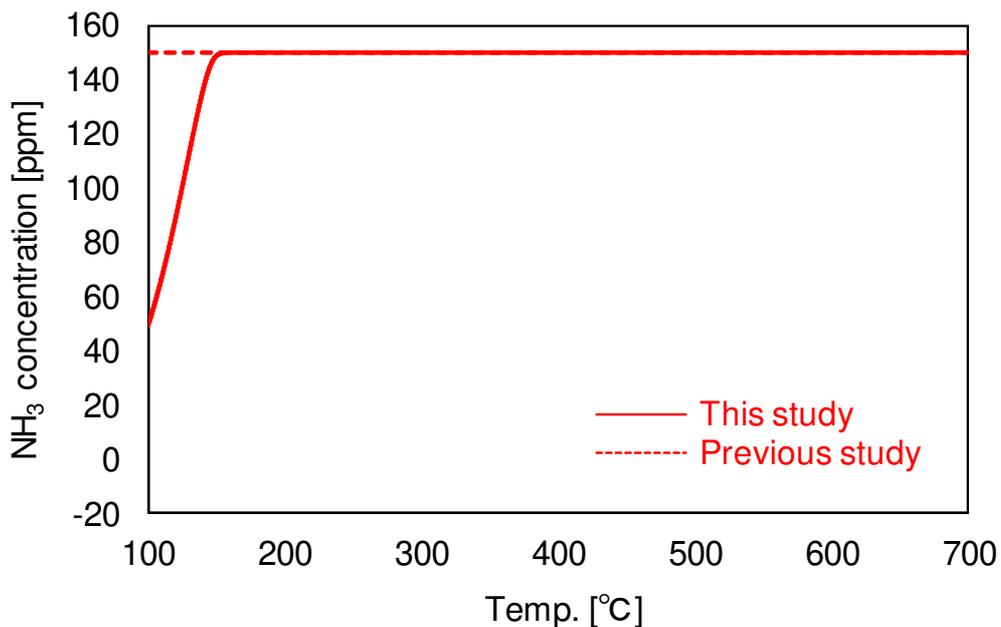


Fig. 5-7 Simulated NH<sub>3</sub>-concentration by H<sub>2</sub>CO hydrolysis over the Cu-ZSM5 catalyst using the reaction rate in this study and previous study at SV40,000 h<sup>-1</sup>.

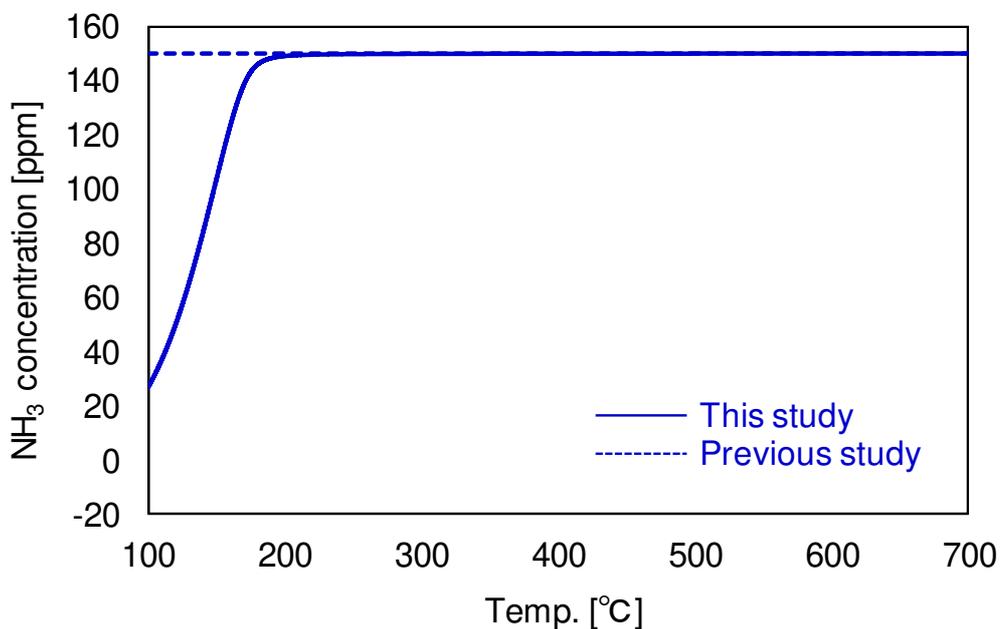


Fig. 5-8 Simulated NH<sub>3</sub>-concentration by H<sub>2</sub>CO hydrolysis over the Cu-ZSM5 catalyst using the reaction rate in this study and previous study at SV100,000 h<sup>-1</sup>.

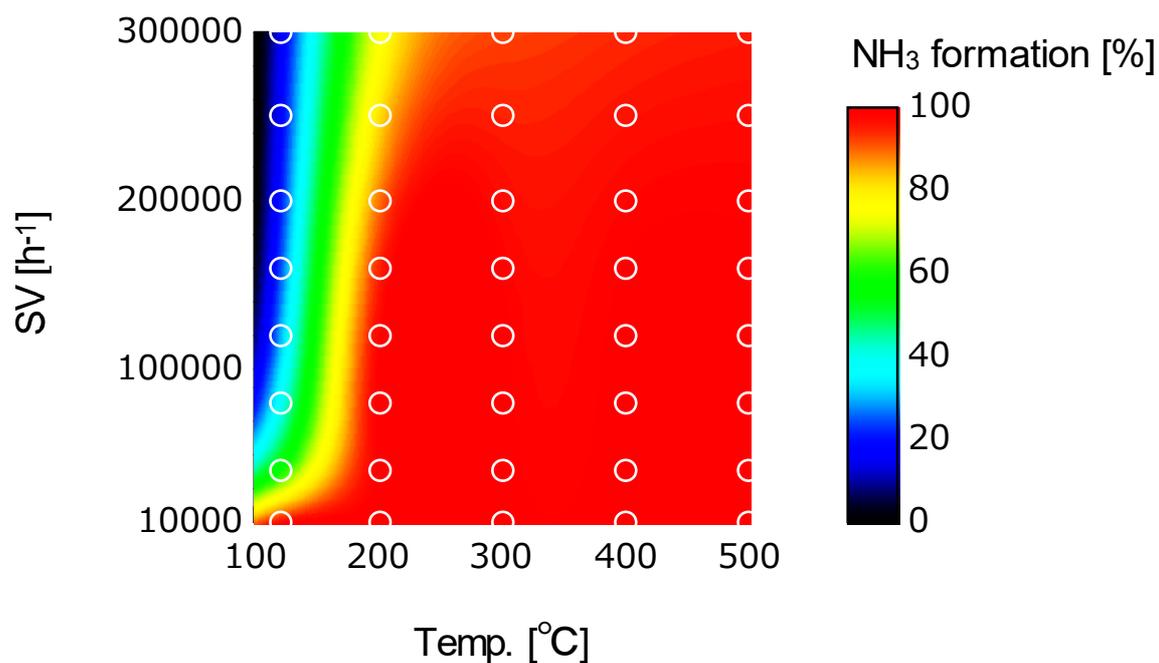


Fig. 5-9 Relationship between  $\text{NH}_3$  formation ratio, catalyst temperature and SV using the reaction rate constants of HNCO hydrolysis over the Cu-ZSM5 catalyst in this study (HNCO was supplied at 150 ppm).  $\text{NH}_3$  formation [%] =  $\text{Cat. out NH}_3$  [ppm] /  $\text{Cat. in HNCO}$  [ppm]  $\times 100$ .

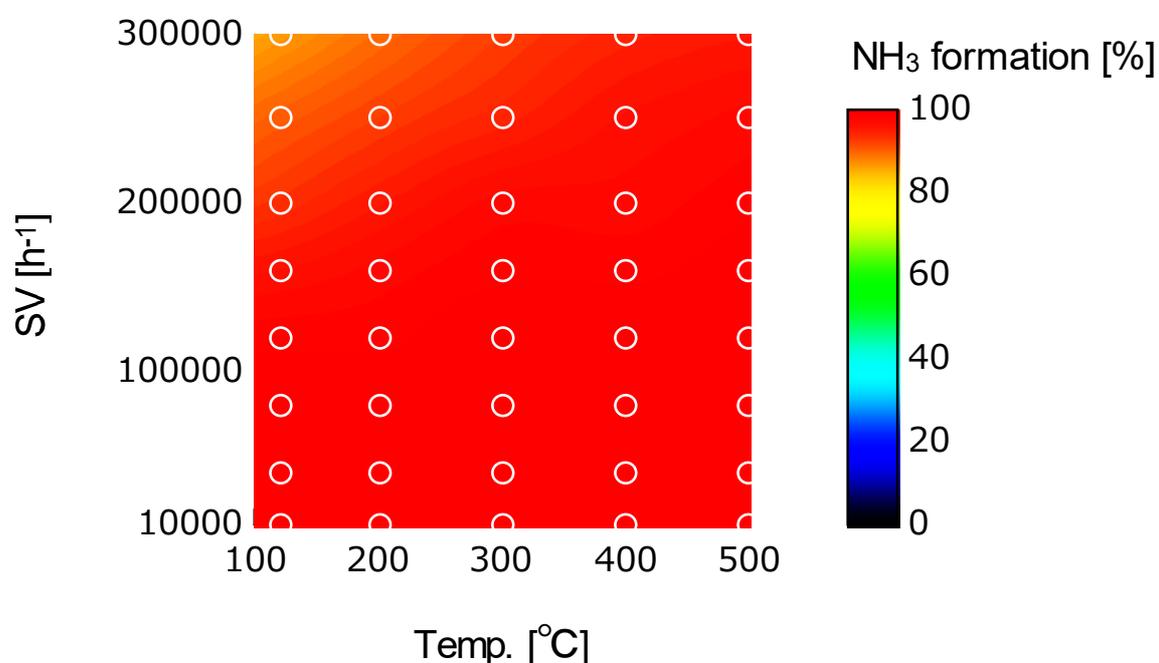


Fig. 5-10 Relationship between  $\text{NH}_3$  formation ratio, catalyst temperature and SV using the reaction rate constants of HNCO hydrolysis over the Cu-ZSM5 catalyst in previous study (HNCO was supplied at 150 ppm).  $\text{NH}_3$  formation [%] =  $\text{Cat. out NH}_3$  [ppm] /  $\text{Cat. in HNCO}$  [ppm]  $\times 100$ .

### 5.3.3 H<sub>2</sub>CO の加水分解反応が NO<sub>x</sub> 浄化率に及ぼす影響の調査

NO<sub>x</sub> 還元剤として NH<sub>3</sub> を供給した (H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度を考慮しない) 場合と、NO<sub>x</sub> 還元剤として H<sub>2</sub>CO を供給した (H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度を考慮した) 場合の触媒出口における NO<sub>x</sub> 濃度を比較した結果を、図 5-11 (SV 40,000 h<sup>-1</sup>) および図 5-12 (SV 100,000 h<sup>-1</sup>) に示す。H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数には、本研究で取得した気相および触媒の値を使用した。NO<sub>x</sub> 還元剤に NH<sub>3</sub> を供給した場合の NO<sub>x</sub> 濃度を黒色破線で、H<sub>2</sub>CO を供給した場合の NO<sub>x</sub> 濃度を赤線 (SV 40,000 h<sup>-1</sup>)、青線 (SV 100,000 h<sup>-1</sup>) で示す。

図 5-3、図 5-4 にみられるように、NO<sub>x</sub> 還元剤として H<sub>2</sub>CO を供給する場合には、気相での H<sub>2</sub>CO の加水分解はほとんど起きないため、H<sub>2</sub>CO は分解することなく、触媒に流入しているものと考えられる。H<sub>2</sub>CO は触媒流入後に NH<sub>3</sub> に分解されるが、図 5-7 を見ると、例えば、100 °C では 150 ppm の H<sub>2</sub>CO を供給した場合に生成される NH<sub>3</sub> は 50 ppm のみである (SV40,000 h<sup>-1</sup>)。他方、NH<sub>3</sub> を供給する場合には、100 °C においても、150 ppm の NH<sub>3</sub> が供給される。前者は 50 ppm の NH<sub>3</sub> を、後者は 150 ppm の NH<sub>3</sub> を NO<sub>x</sub> 浄化に用いることができるため、NO<sub>x</sub> 浄化性能には大きな差が生じるものと考えられる。しかしながら、今回のシミュレーション計算では、NO<sub>x</sub> 濃度の差は最大で 10 ppm 程度であり、NO<sub>x</sub> の浄化性能には NH<sub>3</sub> 濃度の差ほどの大きな差はみられなかった。これは、100 °C 付近の低温における SCR 触媒の NH<sub>3</sub>-SCR 反応活性が低いために、NH<sub>3</sub> 供給量に対する NO<sub>x</sub> 浄化の感度が低いことが原因と考えられる。なお、H<sub>2</sub>CO の全量が速やかに NH<sub>3</sub> へ分解する高温条件 (SV40,000 h<sup>-1</sup> 条件では約 200 °C 以上) では、H<sub>2</sub>CO 供給時も、NH<sub>3</sub> 供給時も、ほぼ同じ NO<sub>x</sub> 浄化がみられる。

触媒活性の低い冷間始動時に規制排出ガス成分排出量が多い<sup>(15)</sup>という課題があり、より低温活性の高い SCR 触媒が求められている。触媒低温活性の向上は重要な課題として研究されており<sup>(16)-(18)</sup>、近い将来、本研究で得られた知見は触媒開発により重要になると考えられる。

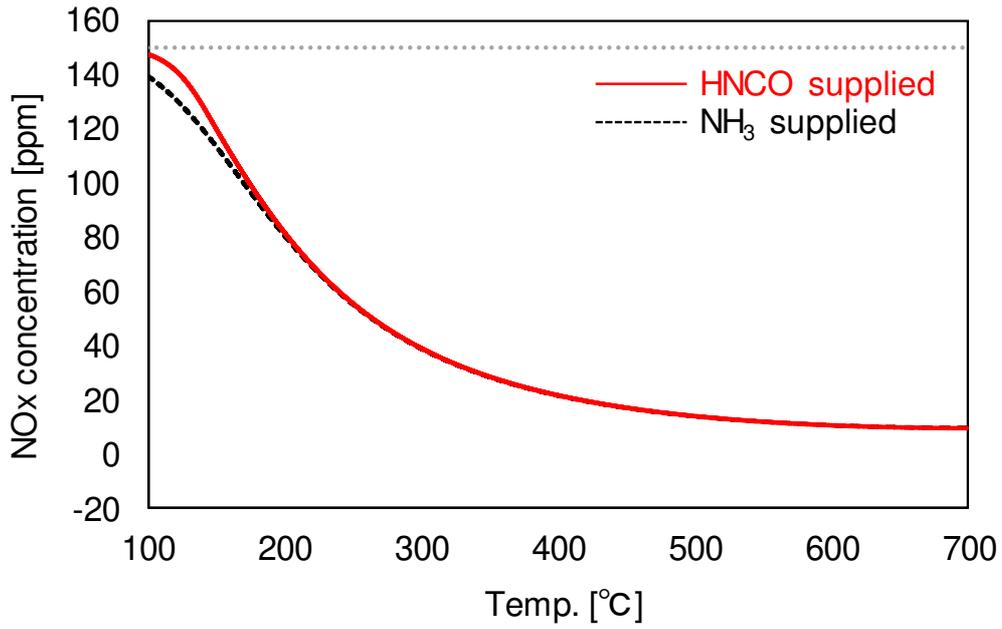


Fig. 5-11 Simulated NO<sub>x</sub>-concentration with NH<sub>3</sub> and HNCO supplied as NO<sub>x</sub> reductants at SV40,000 h<sup>-1</sup>.

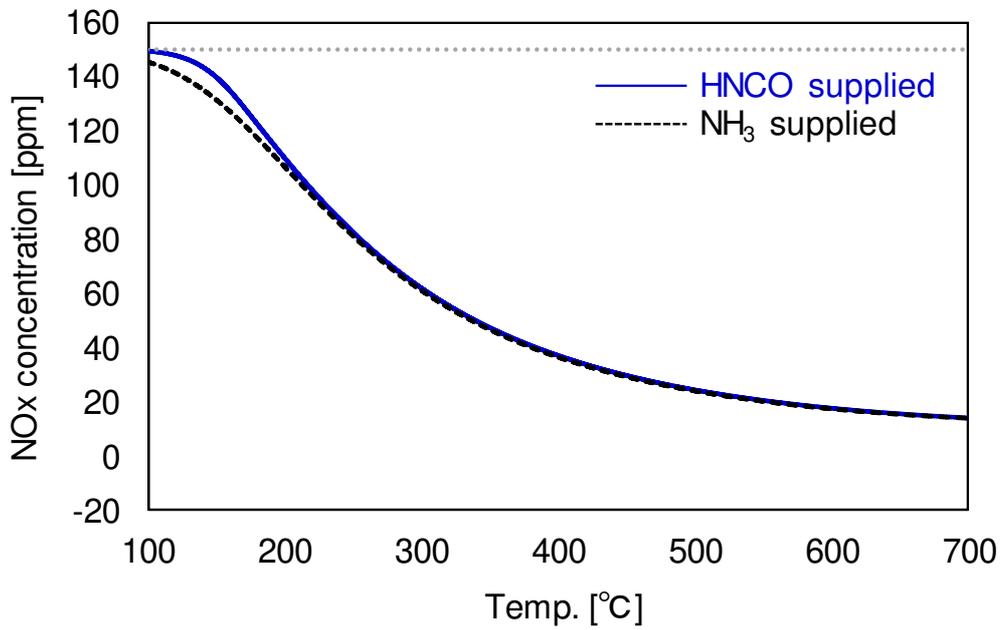


Fig. 5-12 Simulated NO<sub>x</sub>-concentration with NH<sub>3</sub> and HNCO supplied as NO<sub>x</sub> reductants at SV100,000 h<sup>-1</sup>.

## 5.4 結論

本研究で取得した H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数や副反応に関する知見を、市販の触媒化学反応のシミュレーションソフトに適用し、H<sub>2</sub>CO の加水分解反応による NH<sub>3</sub> 生成量の見積もりを行った

気相の H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数に、本研究で取得した値と既往研究の値を用いて、H<sub>2</sub>CO からの NH<sub>3</sub> 生成を見積もった結果、どちらの加水分解反応速度定数を用いた場合においても、温度 (100~500 °C)、SV (10,000~300,000 h<sup>-1</sup>) の範囲では、H<sub>2</sub>CO の加水分解反応による NH<sub>3</sub> 生成はほとんどみられないことが示された。これらから、実排出ガス雰囲気では、気相において H<sub>2</sub>CO として供給される H<sub>2</sub>CO はそのほとんど加水分解することなく、H<sub>2</sub>CO のまま SCR 触媒に流入することが明らかとなった。

触媒の H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数に、本研究で取得した値と既往研究の値を用いて、H<sub>2</sub>CO からの NH<sub>3</sub> 生成を見積もった結果、300 °C以上の高温条件では、SVによらず、ほぼ全量の H<sub>2</sub>CO が NH<sub>3</sub> に分解されることが示された。一方で、触媒活性の低い低温域(100 °C付近)および触媒でのガス滞留時間が短い高SV条件では、NH<sub>3</sub> 生成率が低下しており、例えば、120 °C、SV40,000 h<sup>-1</sup>条件では NH<sub>3</sub> 生成率は50%程度まで低下した。このような条件で尿素からの NH<sub>3</sub> 生成を見積もる場合には、本研究と既往研究の差が顕著であり、尿素からの NH<sub>3</sub> 生成を予測する場合に、本研究で得られた H<sub>2</sub>CO の加水分解反応定数を用いる意義が大きいといえる。

NO<sub>x</sub> の還元剤に、NH<sub>3</sub> を供給する場合と H<sub>2</sub>CO を供給する場合の NO<sub>x</sub> 浄化率を比較することで、H<sub>2</sub>CO の加水分解反応の考慮の有無が NO<sub>x</sub> 浄化率に及ぼす影響を見積もった結果、100 °C付近の低温域では、H<sub>2</sub>CO 供給時は NH<sub>3</sub> 供給時に対して NH<sub>3</sub> 濃度が大きく低下するものの、SCR 触媒の NH<sub>3</sub>-SCR 反応活性が低いために、NO<sub>x</sub> 浄化性能に及ぼす影響は小さいことがわかった。しかしながら、触媒低温活性の向上は重要な課題として研究されており、近い将来、本研究で得られた知見は触媒開発により重要になると考えられる。

## 参 考 文 献

- (1) 大瀧康宏. 「1次元エンジンシミュレーションツールの現状と適用例ーエンジン分野におけるシミュレーションの応用」, *日本マリンエンジニアリング学会誌*, 第44巻, 第3号, 2009.
- (2) axisuite (<http://www.exothermia.com/>)
- (3) Isaline Lefort, Athanasios Tsolakis. "A Thermally Efficient DOC Configuration to Improve CO and THC Conversion Efficiency", *SAE TECHNICAL PAPER*, 2013-01-1582, 2013.
- (4) Per Nicolin, Dominik Rose, Florian Kunath, Thorsten Boger. "Modeling of the Soot Oxidation in Gasoline Particulate Filters", *SAE TECHNICAL PAPER*, 2015-01-1048, 2015.
- (5) Massimo Colombo, Grigorios Koltsakis, Ioannis Koutoufaris. "A Modeling Study of Soot and De-NOx Reaction Phenomena in SCR Systems", *SAE TECHNICAL PAPER*, 2011-37-0031, 2011.
- (6) Grigorios C. Koltsakis, Thomas Bollerhoff, Zissis Samaras, Ioannis Markomanolakis. "Modeling the Interactions of Soot and SCR Reactions in Advanced DPF Technologies with Nonhomogeneous Wall Structure", *SAE TECHNICAL PAPER*, 2011-37-0031, 2011.
- (7) Gregor Gelbert, Olaf Friedrichs, Daniel Heb, Lars Henning. "NH<sub>3</sub> Filling Level Control for SCR Catalysts on the Basis of Real-timecapable Physical Models", *MTZ worldwide*, Issue 2, Vol. 78, February 2017.
- (8) Sung D. Yim, Soo J. Kim, Joon H. Baik, In-Sik Nam. "Decomposition of Urea into NH<sub>3</sub> for SCR Process", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, pp.4856–4863, 2004.
- (9) Evan Ngan, Philip Wetzel, James M JR, Yong Yue, Budhadeb Mahakul. "Final Tier 4 Emission Solution Using An Aftertreatment System With A Fuel Reformer, LNT, DPF And Optional SCR", *SAE International*, 2011-01-2197, 2011.
- (10) Mojghan Naseri, Ceren Aydin, Shadab Mulla, Raymond Conway, Sougato Chatterjee. "Development of Emission Control Systems to Enable High NOx Conversion on Heavy Duty Diesel Engines", *SAE International*, 2015-01-0992, 2015.
- (11) Manfred Koebel, Martin Elsener, Michael Kleemann. "Urea SCR: A Promising Technique to Reduce NOx Emissions from Automotive Diesel Engines", *Catalysis Today*, vol.59, pp.335–345, 2000.
- (12) Exothermia SA, "*axisuite documentation VERSION 2015A USER GUIDE*".
- (13) Isabella Novaa, Cristian Ciardellia, Enrico Tronconia, Daniel Chatterjeeb, Michel Weibelb. "NH<sub>3</sub>-NO/NO<sub>2</sub> SCR for Diesel Exhausts After Treatment: Mechanism and Modelling of a Catalytic Converter", *Topics in Catalysis*, Vol. 4 2, Issue 1-4, pp.43–46, 2007.

- (14) Maria P Ruggeri, Antonio Grossale, Isabella Nova, Enrico Tronconi, Hana Jirglova, Zdenek Sobalik. "FTIR in Situ Mechanistic Study of the  $\text{NH}_3$ -NO/NO<sub>2</sub> "Fast SCR" Reaction over a Commercial Fe-ZSM-5 Catalyst", *Catalysis Today*, Vol. 184, Issue 1, pp.107-114, 2012.
- (15) Piotr Bielaczyc, Jerzy Merkisz, Jacek Pielecha. "A Method of Reducing the Exhaust Emissions from DI Diesel Engines by the Introduction of a Fuel Cut Off System During Cold Start", *SAE TECHNICAL PAPER*, 2001-01-3283, 2001.
- (16) Radka Nedyalkova, Soran Shwan, Magnus Skoglundh, Louise Olsson. "Improved Low-temperature SCR Activity for Fe-BEA Catalysts by H<sub>2</sub>-pretreatment", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.138-139, pp.138-139, 2013.
- (17) Tommaso Selleri, Federica Gramigni, Isabella Nova, Enrico Tronconi. "NO Oxidation on Fe- and Cu-zeolites Mixed with BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Free Oxidation Regime and Relevance for the NH<sub>3</sub>-SCR Chemistry at Low Temperature", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.225, pp.324-331, 2018.
- (18) Changai Zhang, Tianhu Chen, Haibo Liu, Dong Chen, Bin Xu, Chengsong Qing. "Low Temperature SCR Reaction over Nano-Structured Fe-Mn Oxides: Characterization, Performance, and Kinetic Study", *Applied Surface Science*, 457, pp.1116-1125, 2018.

## 第6章 結言

本研究では、気相および触媒における H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数の取得を目的とした。H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度の計測に関する既往研究例は幾つかあるものの、実験に使用される H<sub>2</sub>CO の純度や、H<sub>2</sub>CO の計測方法および実験装置において改良が必要であった。そこで本研究では、H<sub>2</sub>CO 発生装置の構築、H<sub>2</sub>CO の定量計測方法の構築、および反応性の低い PTFE 配管によって構成された流通反応装置を構築し、H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度計測を行った。これにより得られた、各温度における、気相および触媒での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度から、H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数を取得した。

また、本研究で得られた知見が尿素 SCR システムにおける NH<sub>3</sub> 生成量や NO<sub>x</sub> 浄化率に及ぼす影響を調査することため、得られた化学反応速度定数や知見を、市販の触媒の化学反応シミュレーションソフトに適用した。

## 6.1 HNCO 発生装置の構築

本研究では、シアヌル酸の熱分解により生成した HNCO を、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  に急速冷却して液体状態で捕集し、この液体の HNCO にポンベから得られる  $\text{N}_2$  ガス (G1 : 99.99995%) を流通させることで、HNCO/ $\text{N}_2$  ガスを発生させた。発生させた HNCO/ $\text{N}_2$  ガスについては、質量分析計 (PTR-MS) を用いて質量スペクトルを取得し、その純度を確認した。HNCO の純度は、取得した質量スペクトルの全信号強度に対する HNCO の信号強度の比から算出され、純度 99.5%であった。また、FT-IR のスペクトルからも、HNCO 以外の FT-IR で計測可能な不純物はほとんど存在しないことが確認された。

本装置の構築は、純度 99.5%の HNCO/ $\text{N}_2$  ガスを、比較的簡単に安定発生させることを可能とし、HNCO に関する実験を容易にした点で、工学的価値を有している。また、本装置で得られる HNCO/ $\text{N}_2$  ガスは、各種分析計で HNCO 濃度を計測する際の較正ガスとしても用いることができるため、本研究では FT-IR による HNCO 濃度計測方法の開発に利用したが、他の計測原理の HNCO 計測装置を開発する場合などにも役立つと考えられる。

## 6.2 HNCO の定量計測方法の構築

本研究では、HNCO の加水分解反応速度を計測するために、反応中のガス濃度の変化を定量計測できること、自動車の排出ガス中に含まれる他の成分と同時に HNCO 濃度を定量計測することを念頭に、FT-IR による HNCO の定量計測方法の構築に取り組んだ。

FT-IR による HNCO の定量計測にあたっては、既知濃度の HNCO の赤外吸収スペクトルを取得する必要がある。本研究では、HNCO 発生装置により得られる HNCO/N<sub>2</sub> ガスを用いて、HNCO の赤外吸収スペクトルを取得した。これは、既往研究のように、尿素分解やシアヌル酸熱分解により得られる HNCO ガスは、その発生原理上、HNCO 以外の不純物の混入が不可避であり、FT-IR での HNCO 濃度計測に用いるための標準スペクトルの取得には不向きなためである。発生させた HNCO 濃度は、酸化触媒により HNCO を完全酸化して得られる CO<sub>2</sub> の濃度を計測して決定し、HNCO の標準スペクトルを取得した。

FT-IR による多成分ガス中での HNCO 濃度の計測にあたっては、HNCO の加水分解反応速度計測時に共存する可能性が考えられる代表的なガス成分として、CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, および H<sub>2</sub>O の赤外吸収スペクトルを個別に計測し、HNCO の赤外吸収スペクトルと干渉しない吸収線として、2267-2268 cm<sup>-1</sup> を利用することとした。これにより得られた、HNCO 濃度と HNCO の赤外吸収スペクトルの 2267-2268 cm<sup>-1</sup> の吸光度の積分面積値の検量線は、原点を通過する直線であることが確認された。この検量線を用いることにより、FT-IR で計測される吸光度から HNCO 濃度を決定することが可能となった。

なお、HNCO 濃度は市販のイソシアネートチューブでも計測を実施した。前出の検量線を用いて計測した HNCO/N<sub>2</sub> ガス中の HNCO 濃度は、チューブを用いた計測値ともよい相関（決定係数 0.99）がみられ、FT-IR による HNCO 濃度の妥当性も確認された。

以上、本研究では HNCO の加水分解反応速度を計測するために必要となる、多成分ガス中（CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O 雰囲気中；各ガス濃度は表 3-2 を参照）での HNCO 濃度の定量計測方法を開発した。また、計測方法に FT-IR を採用したことで、今後の排出ガス中での HNCO 計測にも発展しうる結果が得られたと考えられる。排出ガス中の HNCO 濃度計測は、Post Euro6 でも測定対象物質の候補に挙げられるなど、そのニーズは高まりつつある。今後、FT-IR を用いた排出ガス中での HNCO 計測の実用化に向けては、排出ガス中に含まれる他成分ガスとの干渉を避けた計測の実現が課題となる。

### 6.3 気相および触媒上での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数の取得

本研究では、気相および触媒における H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数を取得した。H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数の取得にあたっては、反応性の低い PTFE 配管によって構成された、H<sub>2</sub>CO/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> ガスの濃度を制御可能な流通反応装置を用い、本研究で確立した H<sub>2</sub>CO 発生装置および計測方法を利用した。

気相での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応は、ディーゼルエンジンの排出ガス雰囲気のような H<sub>2</sub>O 濃度が H<sub>2</sub>CO 濃度よりも 1000 倍程度高いような条件で、H<sub>2</sub>O 濃度に依らない H<sub>2</sub>CO 濃度の擬一次反応とみなすことができた。得られた気相での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応の活性化エネルギーは 111 [kJ/mol]、頻度因子は  $3.2 \times 10^5$  [1/s] であった。今回得られた反応速度は既往研究よりも小さく、気相での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応は、従来考えられていたものよりも進行しにくい結果であった。この原因は、既往研究で同時に起きていた気相以外での反応（例えば、金属配管表面での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応など）が抑制されたためと考えられ、取得した反応速度定数の大小関係についても妥当な結果といえる。

触媒での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応は、反応生成物である NH<sub>3</sub> の触媒上への吸着が H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度に影響を及ぼすため、NH<sub>3</sub> の吸着を考慮可能な Langmuir-Hinshelwood 型速度式を用いて反応速度を表現した。実験により、H<sub>2</sub>CO、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> の反応次数をそれぞれ 0.4、1.0、0.7 と決定し、各温度、各ガス濃度条件における反応速度から、反応速度定数および吸着平衡定数を求めた。これにより、温度、ガス濃度（H<sub>2</sub>CO、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>）に対して、触媒上での H<sub>2</sub>CO 加水分解反応速度を表現することが可能となった。

本研究で得られた、気相および触媒上での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度式と加水分解反応速度定数は 3.4 の表 3-6 に示す通りである。

本研究は、気相という最も普遍的な条件において、H<sub>2</sub>CO 加水分解反応速度定数を実験的に精度よく提示した研究である。本研究は、反応速度定数の信頼性の向上や既往研究の問題点を明らかにした重要な研究であり、学術的価値を有している。また、取得した加水分解反応定数は、排気後処理装置設計のためのシミュレーション計算に使用することも可能であり、工業的価値も有しているといえる。

触媒上での H<sub>2</sub>CO 加水分解反応速度計測については、代表的な SCR 触媒である Cu-ZSM5 触媒を対象とし、その反応速度定数を取得した。これにより、代表的な SCR 触媒での H<sub>2</sub>CO 加水分解反応速度定数が明らかとなり、排気後処理装置設計のためのシミュレーション計算に応用することが可能となった。また、将来の触媒開発においては、新規触媒種についても、今回の方法を参考に H<sub>2</sub>CO 加水分解反応速度定数を実験的に取得できるものと考えられる。

#### 6.4 副反応が H<sub>2</sub>CO から NH<sub>3</sub> 生成に及ぼす影響

本研究では、H<sub>2</sub>CO 酸化反応と H<sub>2</sub>CO-SCR 反応を H<sub>2</sub>CO の加水分解反応の副反応と定義し、流通反応装置を用いて、これらの副反応が、Cu-ZSM5 触媒上での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応に及ぼす影響を調査した。

H<sub>2</sub>CO 酸化反応が H<sub>2</sub>CO から NH<sub>3</sub> 生成に及ぼす影響を調査するため、Cu-ZSM5 触媒を設置した流通反応装置を用いて、触媒温度を昇温しながら、H<sub>2</sub>CO または NH<sub>3</sub> と H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> を含む試料ガスを触媒へ供給した際の NH<sub>3</sub> 濃度を比較した。この結果、触媒温度が 170 °C 以上の条件では、H<sub>2</sub>CO 供給実験と NH<sub>3</sub> 供給実験とで NH<sub>3</sub> 濃度がおおむね一致した。このことから、170 °C 以上では、H<sub>2</sub>CO は加水分解反応により全量が NH<sub>3</sub> に分解しているものと考えられ、H<sub>2</sub>CO の酸化反応は、H<sub>2</sub>CO の加水分解反応に比べ、無視できるほど遅いことが明らかとなった。なお、170 °C 以下の温度域では、H<sub>2</sub>CO 供給時に NH<sub>3</sub> 濃度が低下したが、これはこの温度域での触媒活性が低く、H<sub>2</sub>CO の加水分解による NH<sub>3</sub> 生成が低下するためであり、170 °C 以下の温度域でも H<sub>2</sub>CO 酸化反応はほとんど起きないといえる。

また、H<sub>2</sub>CO 酸化反応実験時と同様、H<sub>2</sub>CO-SCR 反応が H<sub>2</sub>CO から NH<sub>3</sub> 生成に及ぼす影響を調査するため、Cu-ZSM5 触媒を設置した流通反応装置を用いて、触媒温度を変化させて、H<sub>2</sub>CO または NH<sub>3</sub> と H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、NO を含む試料ガスを触媒へ供給した際の NH<sub>3</sub> 濃度を比較した。この結果、触媒温度が 200 °C 以上の条件では、H<sub>2</sub>CO 供給実験と NH<sub>3</sub> 供給実験とで NH<sub>3</sub> 濃度がおおむね一致した。このことから、200 °C 以上では、H<sub>2</sub>CO は加水分解により全量が NH<sub>3</sub> に分解しているものと考えられ、H<sub>2</sub>CO-SCR 反応は、H<sub>2</sub>CO の加水分解反応に比べ、無視できるほど遅いことが明らかとなった。なお、200 °C 以下の温度域では、H<sub>2</sub>CO 供給時に NH<sub>3</sub> 生成が低下するが、これは H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度の低下によるものであり、200 °C 以下の温度域でも H<sub>2</sub>CO-SCR 反応はほとんど起きないといえる。

以上より、H<sub>2</sub>CO 酸化反応と H<sub>2</sub>CO-SCR 反応は、170 °C 以下の H<sub>2</sub>CO の全量が NH<sub>3</sub> に分解しないような温度域でも、170 °C 以上 500 °C まで H<sub>2</sub>CO の全量が NH<sub>3</sub> に分解する温度域でも、Cu-ZSM5 触媒上での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応による NH<sub>3</sub> 生成に対して、ほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった。したがって、実用上、ディーゼルエンジン排出ガス後処理装置システム設計に用いるモデルには、これらの副反応を反映させ考慮する必要性は小さいことが明らかとなった。

## 6.5 H<sub>2</sub>CO の加水分解反応による NH<sub>3</sub> 生成の見積もり

本研究で得られた知見が、尿素 SCR システムにおける NH<sub>3</sub> 生成量や NO<sub>x</sub> 浄化率に及ぼす意義や影響を調査するため、得られた化学反応速度定数や知見を、市販の触媒の化学反応シミュレーションソフトに適用した。

まず、気相の H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数に、本研究で取得した値と既往研究の値を用いて、気相での H<sub>2</sub>CO からの NH<sub>3</sub> 生成を比較した。この結果、どちらの加水分解反応速度定数を用いた場合においても、温度が 100~500 °C、SV が 10,000~300,000 h<sup>-1</sup> の範囲では、気相での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応による NH<sub>3</sub> 生成はほとんどみられないことが示された。

次に、触媒の H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数に、本研究で取得した値と既往研究の値を用いて、触媒での H<sub>2</sub>CO からの NH<sub>3</sub> 生成を比較した。この結果、どちらの加水分解反応速度定数を用いた場合においても、300 °C 以上の高温条件では、SV によらず、ほぼ 100% の NH<sub>3</sub> 生成率を示すことが示された。一方で、本研究で得られた H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度定数を用いた場合には、触媒活性の低い低温度域および触媒でのガス滞留時間が短い高 SV 条件においては、NH<sub>3</sub> 生成率が低下みられ、例えば 120 °C、SV40,000 h<sup>-1</sup> 条件では NH<sub>3</sub> 生成率は 50% 程度まで低下した。このような条件では、尿素からの NH<sub>3</sub> 生成において、H<sub>2</sub>CO の加水分解反応を考慮することが重要であり、本研究で得られた H<sub>2</sub>CO の加水分解反応速度を用いる意義が示された。

最後に、NO<sub>x</sub> 還元剤として NH<sub>3</sub> を供給した場合と、H<sub>2</sub>CO を供給した場合の NO<sub>x</sub> 浄化率を比較することで、H<sub>2</sub>CO の加水分解反応の考慮の有無が NO<sub>x</sub> 浄化率に及ぼす影響を調査した。H<sub>2</sub>CO 供給実験の場合には、NH<sub>3</sub> 供給実験と異なり、低温域で生成する NH<sub>3</sub> 濃度が低い（100 °C、SV 40,000 h<sup>-1</sup> では H<sub>2</sub>CO 150 ppm 供給時に触媒で生成する NH<sub>3</sub> は 50 ppm のみである）ため、NH<sub>3</sub> 濃度には大きな差があるものの、残存する NO<sub>x</sub> 濃度の差は最大で 10 ppm 程度であり、NO<sub>x</sub> 浄化性能には NH<sub>3</sub> 濃度ほどの大きな差はみられなかった。これは、100 °C 付近の低温における SCR 触媒の NH<sub>3</sub>-SCR 反応活性が低いために、NH<sub>3</sub> 供給量に対する NO<sub>x</sub> 浄化性能の感度が低いことが原因と考えられる。

以上より、気相での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応による NH<sub>3</sub> 生成はほとんどないことが示された。実用上、後処理装置の設計においては、気相での H<sub>2</sub>CO の加水分解反応を考慮しなくとも、NH<sub>3</sub> 生成量の予測や NO<sub>x</sub> 浄化率にほとんど影響を及ぼさないことが明らかとされた。また、触媒における H<sub>2</sub>CO の加水分解反応による NH<sub>3</sub> 生成については、100 °C 付近の低温域で低下することが示された。ただし、今回のシミュレーション計算では、この NH<sub>3</sub> 生成量の低下が NO<sub>x</sub> 浄化に及ぼす影響は小さかった。

現状では、SCR 触媒の NH<sub>3</sub>-SCR 反応活性が低いために、低温度域で H<sub>2</sub>CO 加水分解反応の考慮の有無により生じる NH<sub>3</sub> 生成量の違いが NO<sub>x</sub> 浄化性能に及ぼす影響は小さいことがわかった。しかしながら、触媒低温活性の向上は重要な課題として研究されており、近い将来、本研究で得られた知見は触媒開発により重要になると考えられる。

## 6.6 今後の展望

本研究では、HNCO 発生装置の構築、HNCO の定量計測方法の構築、および反応性の低い PTFE 配管によって構成された流通反応装置を構築し、HNCO の加水分解反応速度計測を行った。これにより得られた、各温度における、気相および触媒での HNCO の加水分解反応速度から、HNCO の加水分解反応速度定数を取得した。さらに、本研究で得られた知見が、尿素 SCR システムにおける NH<sub>3</sub> 生成量や NO<sub>x</sub> 浄化率に及ぼす意義や影響を調査するため、得られた化学反応速度定数や知見を、市販の触媒の化学反応シミュレーションソフトへ適用した。

本研究の成果から、HNCO は気相ではほとんど加水分解せずに触媒に流入することが明らかとなった。HNCO は、排気管中にシアヌル酸に代表される固体生成物（デポジット）を形成する可能性があり、後処理装置の信頼性を損なうなどの諸問題を引き起こす。このため、尿素水噴射によるデポジット生成を抑制する必要がある。種々のデポジットの反応速度定数の取得や生成メカニズムの解明が必要になると考えられる。本研究で構築した、HNCO 発生装置や定量計測方法は、これらのデポジット生成の現象解明に活用できるものと考えられる。

また、Euro6 規制にて欧州で 2017 年 9 月より導入された RDE 規制（国内でも 2022 年 10 月より、ディーゼル軽・中量車に対する規制が開始予定）では、これまでのモード走行とは異なり、触媒が低温のまま排出ガスが高 SV で流入するような運転での NO<sub>x</sub> 浄化にも対応する必要がある。このため、低温での NH<sub>3</sub>-SCR 反応活性の優れた SCR 触媒の開発が進むものと考えられる。しかし、本研究で示したように、低温時には HNCO からの NH<sub>3</sub> 生成率が低下するため、尿素からの NH<sub>3</sub> 生成量が低下し、尿素 1 mol から NH<sub>3</sub> が 2 mol 生成することはない。このため、低温での NH<sub>3</sub>-SCR 反応活性を向上させても、その NO<sub>x</sub> 浄化性能は、HNCO からの NH<sub>3</sub> 生成量によって律速してしまう可能性が考えられる。今後の低温反応活性の高い SCR 触媒開発においては、HNCO の加水分解反応による NH<sub>3</sub> 生成を考慮したシステム設計が必要となることが予想される。

さらに、HNCO は、Post Euro6 規制の検討会において規制対象ガスの候補に検討されるなど、HNCO 濃度計測に対するニーズが高まっている。実排出ガス中には、本研究で想定した成分ガスに加え、種々の HC などが含まれるため、FT-IR による実排出ガス中の HNCO 計測にあたっては、これらの干渉影響を考慮した計測が必要になる。HNCO の FT-IR 計測による干渉影響の考慮は、中赤外分光などの線幅の狭いレーザー計測手法や、質量分析法などを活用し、これらの計測法と FT-IR で計測される HNCO 濃度を比較することで、検証することが可能と考えられる。このほか、FT-IR での多変量解析の変数を適切に選択することでも、排出ガス中の他成分ガスによる干渉を避けた計測が可能になるものと考えられる。HNCO の標準スペクトルは、本研究により取得できたため、近い将来、市販の FT-IR 型の排出ガス分析計に HNCO 濃度の計測項目が追加され、世界中の排出ガス中の HNCO 計測に、本研究成果が活用される可能性も十分に考えられる。

## 謝辞

本研究の実施にあたっては、茨城大学理工学研究科機械システム工学領域の金野満教授、田中光太郎教授、田中伸厚教授、境田悟志助教にご指導頂きました。金野満教授には研究内容や方針についての的確なご指導を、田中光太郎教授には内容面での深い議論を、田中伸厚教授、境田悟志助教には幅広い視点からの助言を頂き、研究を深めることができました。心から感謝し、厚く御礼申し上げます。

日々の研究生活では、茨城大学大学院理工学研究科修士課程の土田淳氏と共に研究を実施することができ、大変心強く、困難に直面しながらも、次へと進めることが出来たと思っております。同時期に社会人博士として同じ研究室に在籍し、研究に対する議論などをさせて頂いた本田技術研究所の大矢直樹氏にも感謝いたします。また、研究室の皆様にも、研究室合宿に参加させて頂くなど、温かく接して頂きました。本当にありがとうございました。

産業総合研究所省エネルギー研究部門エンジン燃焼排気制御グループの小渕存博士、内澤潤子博士には、流通反応装置の構築や実験実施における多大なサポート、実験結果に対する議論をさせて頂き、本研究の進展に不可欠な役割を果たして頂きました。ここに深くお礼申し上げます。

また、自動車内燃機関技術組合 AICE の福間隆雄後処理委員長、今井武人旧 WG リーダ、岡本泰雄 WG リーダ、大橋伸基 WG 副リーダ、酒井順司 WG 副リーダ、参加各企業委員の方々には本研究に対して様々なご意見やアドバイスを頂き、深く感謝いたします。

最後に、社会人博士課程への進学に支援とサポートを頂いた日本自動車研究所の土屋賢次主席研究員、松浦賢主席研究員、北村高明主任研究員、エネルギー環境研究部パワートレイングループの皆様には深く感謝致します。ありがとうございました。