

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/15/2020

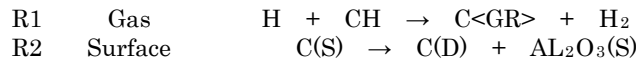
専攻名 (専門分野) Department	総合機械工学専攻	氏名 Name	辻 祥平	指導 教員 Advisor	中垣 隆雄 印 Seal
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	CD 5218B057-5		
研究題目 Title	高純度 α - Al_2O_3 による CH_4 の熱化学再生 ～表面反応スキームの改良による炭素析出予測精度の向上～				

1. 緒言

燃料消費量削減が急務となっている高温炉利用型産業における 1000℃域を超える未利用熱の利用方法として熱化学再生 (Thermo Chemical Recuperation: TCR) が注目されている。TCR は高温の未利用熱を用いて CH_4 を主成分とする天然ガスなどの火炉用燃料を水蒸気改質反応や CO_2 改質反応によって $\text{H}_2 \cdot \text{CO}$ リッチなガスへと変化させ燃料として投入する方法であり、10%程度の燃料消費量および CO_2 排出量の削減を可能とする技術である。本研究は 1000℃以上の炉体放散熱を有する高温炉への TCR 適用を目的とする。昨年度まで、本研究では窯業への TCR 適応を目標とし、高純度 Al_2O_3 管を用いた改質試験と、非等温での気相反応と Al_2O_3 触媒表面反応、物質輸送を考慮できる CHEMKIN-II の円筒 2 次元計算ツール CRESLAF を使用した反応器設計に資する改質反応のシミュレーションモデルの構築を並行して実施してきた。本年度は精度が不十分な炭素析出モデルの修正を目標とする。

2. 研究方法

昨年度以前に組み込まれた気相反応スキームの炭素析出式 R1 は、アルミナ表面に CH_4 , CO_2 , CO が吸着しないことを前提として作成されたものである。図 2 に $S/C=4$ の条件の試験結果と計算結果の比較を示す。炭素析出の傾向は模擬できているものの試験結果との間に乖離があった。しかし、2016 年度に CO および CO_2 の表面吸着を確認し^[1]、スキームに組み込んだ。そのため表面反応においても炭素析出が発生している可能性がある。表面反応の影響を抽出するために、気相反応スキームの R1 式を一旦削除し、新たに表面反応スキームにおいて炭素析出モデル R2 式を追加した。



3. 研究成果

本年度新たに追加した R2 式の活性化エネルギー E_a および頻度因子 A を決定する。Noda らの報告では、吸着した C 元素がグラファイトになるときの E_a は 293~335 kJ/mol とされており^[2-4]、本研究ではその中央値である 314 kJ/mol とした。次に、 A を決定するため、Creslaf による計算で、 A をパラメータとしたフィッティングを実施した。このとき、各条件における炭素欠損の試験値に対する計算値の誤差率を ϵ_i とした場合、 $\sum \epsilon_i/n$ を最小化する値を A とした。計算結果を図 1 に示す。R2 式の A は最も誤差率が低い 1.0×10^{22} とした。得られた式を組み込んだ計算結果と、試験結果との炭素欠損の比較を図 2 に示す。1200℃の試験は、過剰な炭素析出による圧力上昇から測定を中止した。 CH_4 の改質反応は高温ほど反応速度が上昇し、 CO の濃度も上昇

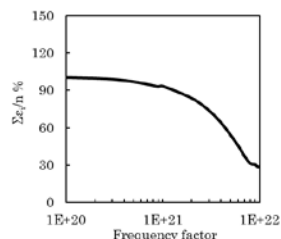


図 1 頻度因子に対する相対誤差率

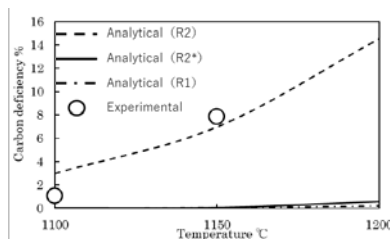


図 2 温度に対する炭素欠損 (S/C=4, 予備改質無し)

する。そのため、高温ほど炭素析出も増加し、1200℃では 15%程度の炭素欠損に到達する。図 2 より温度に対する傾向は模擬できていると判断される。

炭素析出モデルの適用範囲を拡張するため、予備改質によって CO リッチな改質試験の炭素収率を、R2 式を加えたモデルで計算した。試験結果と計算結果の比較を図 4 に示す。R2 モデルでは試験結果と乖離があることがわかる。一方で図 2 においては概ね模擬できていることから、R2 式の A をパラメータとしたフィッティングを再度実施し、炭素収率の相対誤差率が最小となる頻度因子を改めて決定する。計算結果を図 3 に示す。最も誤差率が低い A は 1.0×10^{20} となった。R2 式の A を 1.0×10^{20} とした式を R2* とし、計算結果と試験結果との比較を図 4 に示す。1200℃で乖離がみられるが、1100℃、1150℃は概ね模擬できている。しかしながら、図 3 の $1.0 \times 10^{20} \sim 1.0 \times 10^{21}$ には極小値もなく、最低相対誤差率も 86% と高い。R2 式の頻度因子の変更だけでは試験結果を全て模擬することは困難であると判断した。

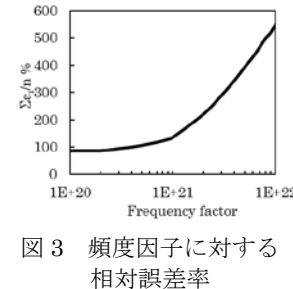


図 3 頻度因子に対する相対誤差率

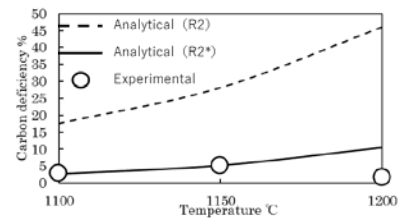


図 4 温度に対する炭素欠損 (S/C=4, 予備改質あり)

予備改質によって CO リッチな試験の炭素析出の模擬では、 CO がリッチな予備改質無しの試験との乖離が大きくなる傾向にある。そのため、予備改質ありを模擬したモデルの素反応の感度解析を 1150℃で実施した。結果を図 6 に示す。同図から CO 吸着が最も感度が高いことがわかった。図 6 の感度解析から、固体炭素の反応経路は図 5 のような仮説が考えられ、 CO 吸着からの経路が主たる反応経路であることが推察される。

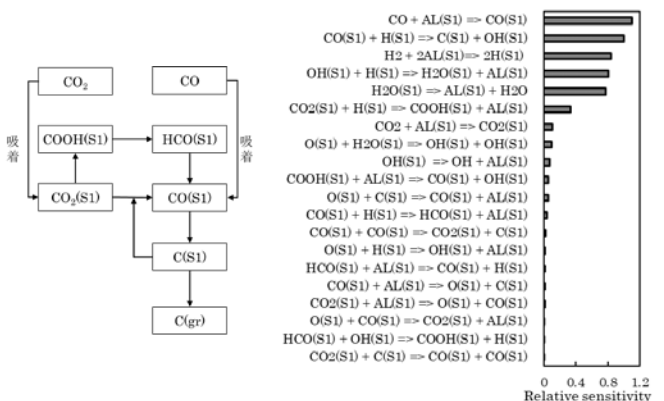


図 5 反応経路図

図 6 感度解析

[1] Takashi Shirai, Koji Matsumaru, Chanel Ishizaki and Kozoo Ishizaki, (2004). Analysis of Hydration and Adsorption Layer on Commercial Sub-micron High Purity α -alumina Powders, 68(2), 102-105. The Japan Institute of Metals and Materials
[2] T. Noda, M. Inagaki, (1962), 196(24), 772. Nature
[3] T. Noda, M. Inagaki, (1964), 2, 127-130. Carbon
[4] T. Noda, M. Inagaki, (1965), 3, 289-297. Carbon