

非定常気固反応を伴う多孔質材料を用いた発電システムBOPの
設計に関する研究

Engineering design for balance of plant in power
generation system using porous media with unsteady gas-
solid interface reactions

2022年2月

中村 浩太郎
Kotaro NAKAMURA

非定常気固反応を伴う多孔質材料を用いた発電システムBOPの設計に
関する研究

Engineering design for balance of plant in power
generation system using porous media with unsteady gas-
solid interface reactions

2022年2月

早稲田大学大学院 創造理工学研究科
総合機械工学専攻 エクセルギー工学研究

中村 浩太郎
Kotaro NAKAMURA

目次

第1章 序論

1.1 脱炭素化に向けた動向	1
1.1.1 世界の動向	1
1.1.2 日本国内の動向	2
1.2 電源構成・運用の変化	4
1.2.1 再生可能エネルギー大量導入の課題	4
1.2.2 火力・原子力発電所の運用方法	5
1.2.3 原子力の再稼働に向けた新規制	7
1.3 電源の運用方法の変化に伴う課題	8
1.4 多孔質材料を用いた反応器	10
1.5 研究方法と本論文の概要	12
1.6 参考文献	15

第2章 従来の反応器設計手法

2.1 はじめに	19
2.2 「反応場提供型」の事例1 脱硝触媒	22
2.2.1 窒素酸化物排出規制の導入	22
2.2.2 反応機構	22
2.2.3 設計および制御に関する研究事例	24
2.3 「反応場提供型」の事例2 受動的再結合器	26
2.3.1 反応機構	27
2.3.2 反応器設計に関する研究事例	28
2.4 「反応場提供型」の事例3 水蒸気改質	28
2.4.1 反応機構	29
2.4.2 反応器設計に関する研究事例	29
2.5 「物質供与型」の事例1 ケミカルループ燃焼	30
2.5.1 反応機構	32
2.5.2 反応器設計	32
2.6 「物質供与型」の事例2 シビアアクシデント時の水素処理システム	35
2.6.1 反応機構	36
2.6.2 反応器設計に関する研究事例	36
2.7 反応器設計の一般化	37
2.8 まとめ	40

2.9	参考文献	41
第3章 脱硝反応のモデル化		
3.1	はじめに	49
3.2	再生可能エネルギー大量導入時の排気ガス組成の変化	49
3.3	素反応スキーム	50
3.4	試験装置・方法	51
3.4.1	反応速度測定のパリシー	51
3.4.2	ハニカム形状の触媒を用いた試験方法	52
3.4.3	昇温脱離法による NH ₃ 吸着量の測定方法	55
3.5	数理モデル	56
3.5.1	反応速度式	56
3.5.2	物質輸送方程式	58
3.6	フィッティングによる反応速度の定式化	60
3.6.1	NH ₃ 吸着反応	60
3.6.2	NH ₃ 酸化反応	61
3.6.3	NO 酸化反応	62
3.6.4	触媒表面の酸化・還元反応	63
3.6.5	NO 脱硝反応	64
3.6.6	NO ₂ を含む雰囲気での脱硝反応	67
3.7	まとめ	68
3.8	参考文献	69
第4章 火力発電 BOP の変動応答解析による負荷変動に対する NGCC 排ガス処理の運転方法		
4.1	はじめに	71
4.2	天然ガス焼きコンバインドサイクルの運転モードの変化	71
4.3	数理モデル	72
4.3.1	物質輸送方程式	73
4.3.2	反応速度式	74
4.4	数値計算モデルの検証	77
4.4.1	実験方法	77
4.4.2	数理モデルの妥当性の検証	78

4.5	実機運転モードでの性能評価	80
4.5.1	運転条件	81
4.5.2	アンモニア噴射量	84
4.5.3	実機運転モード下での脱硝触媒の性能予想	85
4.5.4	非定常条件下での軸方向の NH ₃ 吸着分布	86
4.5.5	先制的なアンモニア噴射制御の検討	96
4.5.6	先制的なアンモニア噴射制御と触媒性能	100
4.6	まとめ	103
4.7	参考文献	105

第5章 水素酸化反応のモデル化

5.1	はじめに	107
5.2	反応メカニズムの予備的検討	107
5.2.1	0次元による吸着反応の検討	107
5.2.2	素反応スキームの構築	110
5.3	試験装置設計	111
5.3.1	反応器設計のポリシー	111
5.3.2	二重管反応器の設計	113
5.3.3	二重管反応器	119
5.3.4	ストップフロー反応器	121
5.3.5	試験装置システム	123
5.4	数理モデル	124
5.4.1	二重管反応器試験の物質輸送モデル	124
5.4.2	ストップフロー反応器の物質輸送モデル	126
5.5	誘導期間の要因の同定	127
5.5.1	細孔構造の変化	127
5.5.2	表面固有の結晶構造	128
5.5.3	数理モデルによる主要因の同定	129
5.4.3	反応速度式	133
5.6	フィッティングによる反応速度の定式化	135
5.6.1	誘導期間のモデル化	135
5.6.2	水蒸気による反応抑制	139
5.6.3	高温ガス雰囲気での反応	145
5.7	まとめ	150
5.8	参考文献	152

第 6 章	原子力発電 BOP の変動応答解析による事故時の想定に対する 水素処理システムの運転方法	
6.1	はじめに	155
6.2	シビアアクシデント時の水素発生量	155
6.3	実機ガス条件での反応モデルの評価	155
6.3.1	試験方法	155
6.3.2	数理モデル	158
6.3.3	反応速度式の評価	163
6.4	スケールアップによる影響評価	168
6.4.1	ベンチスケール試験装置	168
6.4.2	数理モデルの境界条件	168
6.4.3	妥当性の評価	169
6.5	実用設計	171
6.5.1	運転可能範囲の探索	172
6.5.2	水素処理システムの設計	180
6.6	まとめ	182
6.7	参考文献	184
第 7 章	発電システム BOP 用非定常反応器の設計方法に関する考察	
7.1	はじめに	187
7.2	発電システム BOP の物質輸送速度と反応速度の関係	187
7.2.1	天然ガス焼きコンバインドサイクル用脱硝触媒	189
7.2.2	シビアアクシデント時の水素処理システム	200
7.2.3	Damköhler 数と反応制御	211
7.3	非定常条件で動作する BOP の設計手法の要諦	212
7.3.1	天然ガス焼きコンバインドサイクル用脱硝触媒	212
7.3.2	シビアアクシデント時の水素処理システム	215
7.3.3	非定常条件下で動作する反応器の設計方法	218
7.4	多孔質材の構造変化による見かけの反応速度の変化	221
7.4	まとめ	223
7.5	参考文献	224
第 8 章	結言と今後の展望	
8.1	結言	227
8.2	今後の展望	229
8.3	参考文献	231

謝辭	233
研究業績	235

第1章

序論

1.1 脱炭素化に向けた動向

1.1.1 世界の動向

気候変動が世界共通の深刻な問題として認識されている昨今において、温室効果ガス排出量削減は喫緊の課題である。2015年に開催された第21回国連気候変動枠組条約締約国会議（COP21）の「パリ協定」では人為的CO₂（carbon dioxide, 二酸化炭素）排出による世界の平均気温上昇を産業革命以前と比べて2℃より充分低く抑え、1.5℃に抑える努力を追求することが目的として掲げられた。世界の主要各国は独自の目標を記した約束草案を提出し、排出量削減の技術だけではなく、ネガティブエミッション技術も盛んに研究されている^[1, 2]。気候変動に対する政府間パネル（IPCC）の「1.5℃の地球温暖化に関する特別報告書」では、気候変動解決には世界全体でCO₂排出量を0にすることの重要性が強調されており、より一層の努力が必要とされている^[3]。パリ協定が締結されて以降、最も重要な第26回国連気候変動枠組条約締約国会議（COP26）の前年にあたる2020年では温室効果ガス排出量実質0を公約した国が急増した。図1.1に温室効果ガス排出量0を表明している国とその排出割合の推移を示す。2021年の第一四半期までに44か国と欧州連合（EU）の政府が法令または公式の政策の文書で温室効果ガス排出0を宣言しており、温室効果ガス排出0を宣言した国と地域の国内総生産（GDP）とCO₂排出量は世界全体の70%を占める^[4]。

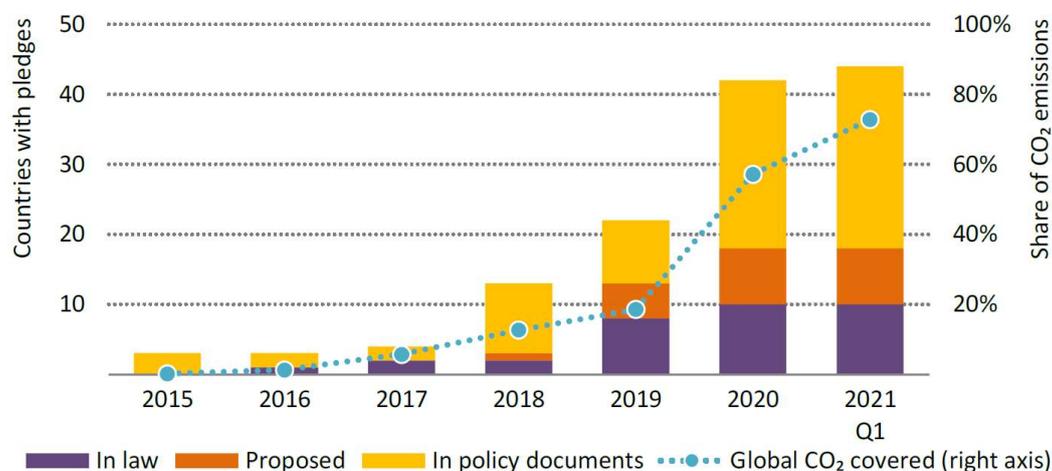


図1.1 温室効果ガス排出量0を表明している国とその排出割合^[4]

2020年における部門ごとの排出量の割合は高い順に発電部門、産業部門、運輸部門、民生部門となっており、発電部門と産業部門が80%以上を占めている。また、機器のストックとフローにおいて、運輸部門と民生部門は発電と産業部門に比べて置換サイクルが比較的短く、脱炭素技術の導入の障壁も低いことから、発電および産業部門でのCO₂削減が重要であるとされている^[4]。図1.2に2050年までのエネルギー関連および産業プロセスのCO₂排出量と地域別の削減量の予測を示す^[4]。エネルギー部門の既存の政策および公表された政策を根拠とした予測値が公表政策シナリオ（STEPS）であり、政策の有無に関わらず発表されたすべての表明が期限内に達成されたときの予測値が発表誓約ケース（APC）である。発表誓約ケースでは2050年までにCO₂排出量は22 Gtまで削減されるものの、現状のままでは2050年までにCO₂実質排出量0を達成することは困難であり、より一層の努力が必要である。

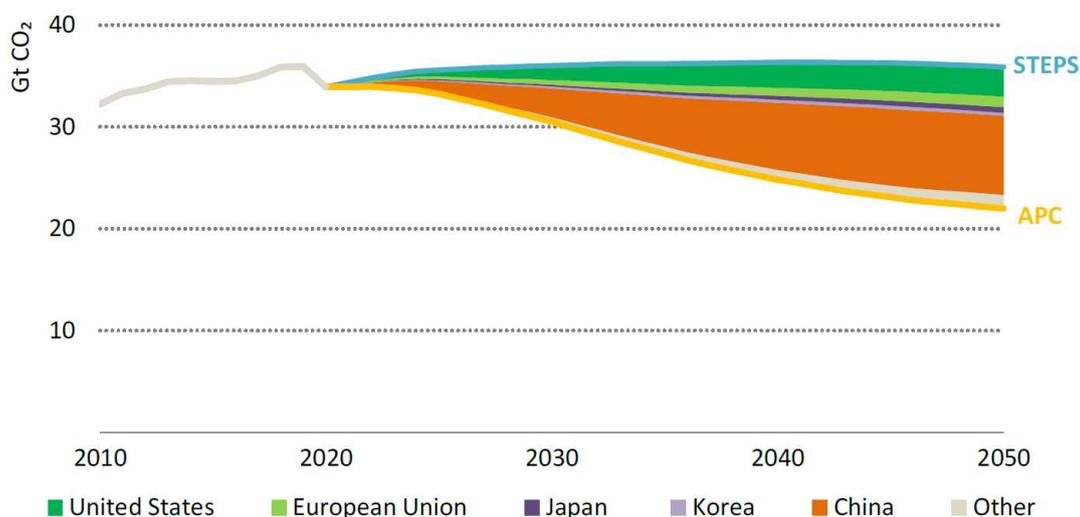


図1.2 各シナリオでのCO₂排出量^[4]

1.1.2 日本国内の動向

日本国内においても2020年10月の菅首相の所信表明演説において2050年までに温室効果ガス排出量を全体として0にする「2050年カーボンニュートラル」の実現を目指すことが宣言された。2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略では積極的な温暖化対策によって「経済と環境の好循環」を作っていく産業政策が示され、エネルギー基本計画等の見直しも進められている^[5]。

カーボンニュートラルに向けたエネルギー需給構造の転換図を図1.3に示す。2021年9月に公開された第6次エネルギー基本計画（案）^[6]では部門ごとの脱炭素化に向けた指針が示され、発電部門の脱炭素化を大前提に、産業・運輸・民生部門では電化と燃料

転換により CO₂ 排出量 0 を目指すことが基本とされている。産業部門では省エネルギー技術の導入に加え、ヒートポンプ等による低温熱源の電化や再生可能エネルギー由来のガス燃料への転換等によるカーボンニュートラルの達成が目指されている。運輸部門では電気自動車 (EV) や燃料電池自動車 (FCV) の導入拡大と共に、二酸化炭素を活用した合成燃料の活用によりカーボンニュートラルの達成が目指される。民生部門においては都市ガスや LP ガス、灯油を合成メタン等の合成燃料に切り替えることでカーボンニュートラルの達成が目指されている。また、各部門の電化や燃料転換では削減不可能な温室効果ガスに対しては大気 CO₂ 直接回収・貯留技術 (DACCS) や森林による吸収でトータルの排出量 0 が目指されている。

発電部門において、現在の技術では単一種類の電源のみですべての総発電量を賄うことは困難であるため、3E+S の観点からエネルギーのベストミックスを考えていく必要があると考えられている。また、電力需要は各部門での電化の推進によって今後 40～50%程度の増加が予想されており^[5]、発電部門では CO₂ 排出量 0 の電源へ切り替えていくとともに、需要に合わせた設備容量の増強も進めていく必要がある。

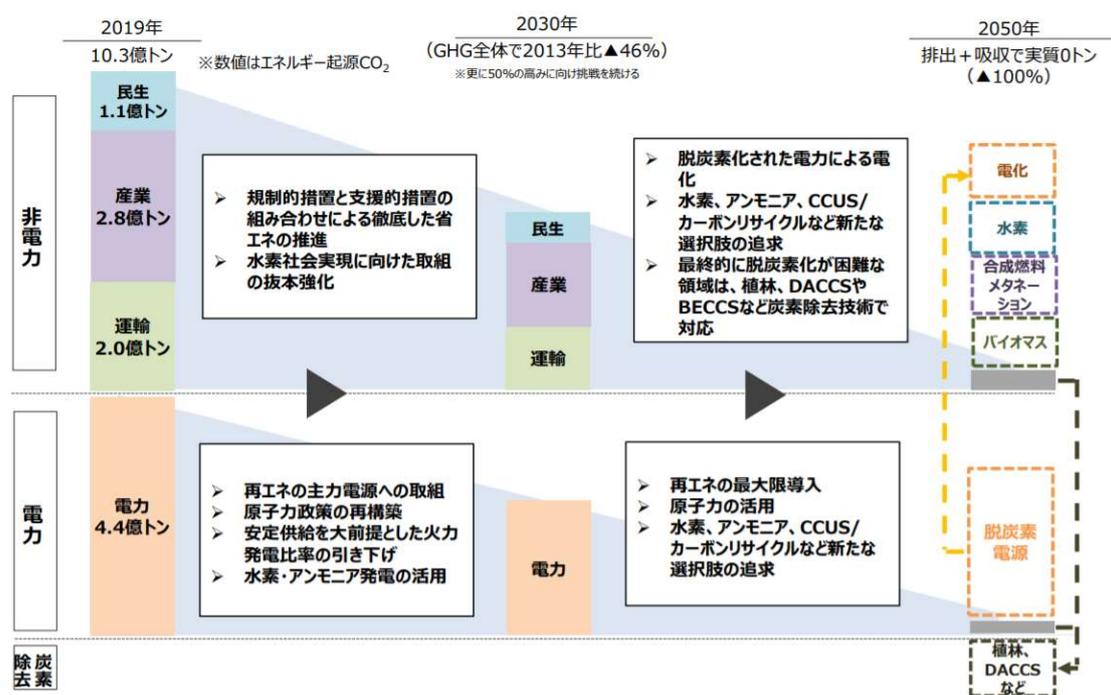


図 1.3 電力需給構造の転換^[5]

1.2 電源構成・運用の変化

1.2.1 再生可能エネルギー大量導入時の課題

地球温暖化対策として発電時に温室効果ガスの排出のない太陽光発電や風力発電等の再生可能エネルギーの導入は最も有効な手段である。これらの再生可能エネルギーは技術的にも成熟度が高く、コストの低減に伴ってここ数十年で急速に普及しており、今後も有力な電源であり続けると予想されている^[7, 8]。太陽光発電のコストは研究開発や各国での法整備により、ここ10年で80%減少し、SDS (Sustainable Development Scenario, 持続可能な開発シナリオ) によると発電量は2030年に280 GW、2040年に320 GWに達すると予想されている。風力発電も同様に、ここ10年間でコストは40%減少し、SDSによると発電量は2030年に145GW、2040年に160 GWに達すると予想されている^[9]。

低炭素な電力システムへの移行には、太陽光発電や風力発電をはじめとした再生可能エネルギー源の大量導入が必要となるため、すべての電力を100%再生可能エネルギーで賄う方法も検討されている^[10, 11]。しかしながら、電力系統では様々な周期で変動する需要に対して、停電や設備機器への支障を発生させないために、需要量に合わせた供給量の調整（同時同量）が必要であり、再生可能エネルギーは季節や天候によって発電量が不安定になる。現在は火力や原子力、水力発電をはじめとした同期電源が調整力の役割を担っており、CO₂排出のない調整力として、水力発電、圧縮空気エネルギー貯蔵システム、各種バッテリー等の蓄電技術との組み合わせによる系統安定の実現可能性についての検討もされている。図1.4に発電コストと総発電量に対する再生可能エネルギーの割合の関係を示す。同図より、多くの地域では再生可能エネルギーによる発電量が100%に近づくと他の発電方法による調整力が弱まるため、蓄電設備の拡張に伴い、発電コストは急激に上昇する^[12]。また、同期電源の回転機では回転エネルギーの慣性力によってミリ秒オーダーでの微少な負荷の吸収が可能であるのに対して、非同期電源である再生可能エネルギーと蓄電技術では電力需要の変化に起因する周波数の変動を慣性力で吸収できないため、パワーコンディショナー（PCS）に擬似慣性を持たせるなどの対策が必要となる。そのため、再生可能エネルギーでも同期電源として機能する水力発電の割合が高い電力網を持つノルウェーやコスタリカ、ブラジル、カナダのような一部の地域を除き、再生可能エネルギーと蓄電技術のみで需要を賄うことは困難とされている^[10]。以上の再生可能エネルギーの拡大とコストの関係から、CCS等のネガティブエミッション技術の導入は必要ではあるものの、従来の火力発電や原子力発電等の同期電源を含めたエネルギーのベストミックスは今後も脱炭素化解決に向けた有効な選択肢の一つになり得る。

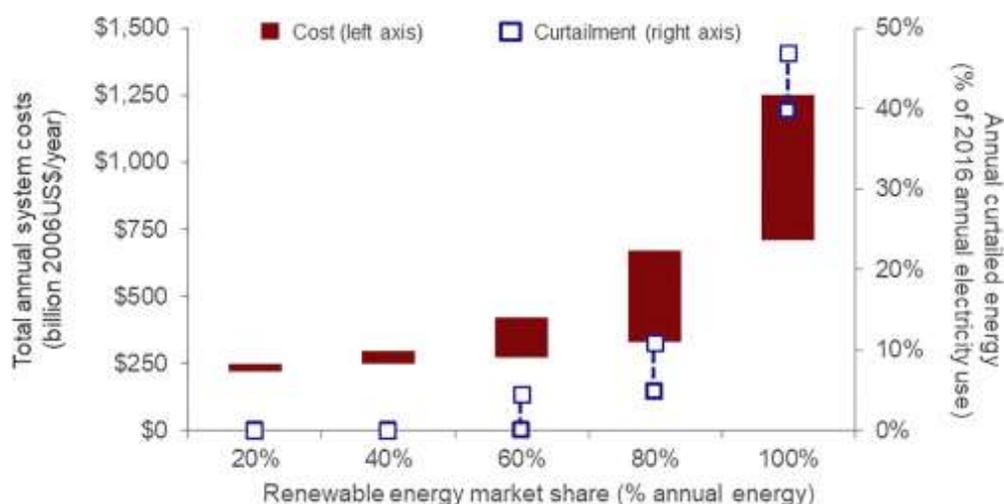


図 1.4 再生可能エネルギー導入量に対するコストの関係^[12]

1.2.2 火力・原子力発電所の運用方法

再生可能エネルギーによる発電量がある一定以上になると、同期電源である火力発電と原子力発電等は調整力としての役割が求められ、これまでのベースロード電源のような定格で動作し続けるような運転のニーズは低くなり、部分負荷運転や急速な停止・始動を余儀なくされると予想されている^[13]。表 1.1 に石炭火力と天然ガス火力の負荷変動速度と最低負荷に関する開発目標を示す^[14]。最低負荷の引き下げは系統に発電機を残せるため、ランプアップ・ダウンの設備容量、すなわち負荷調整力の維持に寄与する。また、火力発電所への導入が想定されている CCS 設備は今後予想されている高速な運転モードでも負荷追従性を損ねないと予想されており、負荷調整力に限っては議論が不要である^[15]。表 1.1 に示す通り、天然ガス火力は石炭火力と比べて負荷変動速度が速く、最低負荷も低いいため柔軟性が高い。最終的な電力構成については移行に伴う計画や市場、制度、規制、経済性、地理的要因を考慮に入れる必要があるため、国や地域ごとに最適解が異なるものの^[16]、調整力という観点のみでは天然ガス火力が有利である^[17,18]。そのため、石炭火力発電は今後、再生可能エネルギーの拡大や天然ガスとの価格競争によって減少する傾向にあり^[9]、天然ガス火力発電は脱炭素化に向けた電源構成の変化の中で橋渡しの役割を担うことも予想されている^[19,20]。

表 1.1 石炭火力と天然ガス火力の開発目標^[14]

プラントタイプ	変化速度 %/min		最低出力 %	
	従来	開発目標	従来	開発目標
超臨界の石炭火力	3.07	5.00	37.0	20.0
NGCC	5.40 (CC)	10.8 (CC)	45.2 (CC)	30.0 (CC)
	9.60 (GT)	19.3 (GT)	37.5 (GT)	20.0 (GT)

原子力発電は安全性の観点から国や地域によって依存度が大きく異なるものの、発電時に CO₂ の排出がないため、確立した脱炭素技術と認識されている。そのため、2018 年時点では 452 基の稼働用原子炉が稼働し、世界の電力供給の約 10% を占めている。しかしながら、先進国の原子力発電所は運転開始から平均して 35 年が経過しているため、2025 年までに 1/4 が廃炉となり、2040 年までには 1/3 にまで減少する見込みである^[21]。一方、中国の主導の下で、新興国と発展途上国では原子力発電による発電量が 64% 程度増加する見込みである。そのため、先進国では原子力発電による発電量は減少し、新興国および発展途上国では増加する傾向にあり、2030 年ごろにはアメリカと EU 諸国を抜いて中国が原子力発電の主軸になると考えられている^[9]。

原子力発電は安全性とコストの関係で定格での運用が多いものの、再生可能エネルギーによる発電量が増加した地域では柔軟性のない電源は稼働率が低下するため、発電コストが増加する。そのため、再生可能エネルギーによる発電量が多い地域では原子力発電に対しても負荷追従性が求められる。安全性の観点から原子力発電は、定格以外での運用ができないと誤解されることが多いものの、フランスやドイツでは負荷追従運転の実績があり、負荷変動速度は石炭火力発電と同程度（5 %/min）である^[22]。昨今では更なる安全性向上と高い柔軟性のために、高温ガス炉や貴金属冷却高速炉および小型モジュール炉の開発も進められている。負荷追従性については、水素製造や蓄熱との組み合わせによるコージェネレーションシステムの導入により、原子炉の出力は一定のまま発電量を変動させることも検討されている^[23-26]。

電力の需要と供給を一致させるため、供給側の電源では供給不足に対する上げ調整力と供給過剰に対する下げ調整力が求められ、下げ調整力は発電機の出力調整によって比較的容易に実現可能である。負荷調整力のある同期電源では変動の大きさや時間スケールに応じた 3 種類（①ガバナフリー運転、②負荷周波数制御運転、③経済負荷分配運転）の周波数調整の制御に基づく運転がされており、それぞれの概要を以下に記す^[27]。

- ① GF (Governor-Free, ガバナフリー運転) : 数秒から数分単位の変動に対応する制御で、発電機付随の调速機を用いて外部負荷の変動に関わらず発電機の回転数を一定に保ち、電力需給の瞬間的なミスマッチに起因した周波数の変動を吸収する役割を担う。
- ② LFC (Load Frequency Control, 負荷周波数制御運転) : 数分から 60 分程度の変動に対応する制御で、中央給電指令所などからのオンライン指令・制御に応じた発電機の出力変更によって周波数の変動を規定値以内に維持する役割を担う。
- ③ EDC (Economic load Dispatching Control, 経済負荷分配運転) : 30 分以上の単位での制御で、発電費用が最小化されるように各発電機の出力を調整する機能であり、LFC と組み合わせて運用される場合がある。

再生可能エネルギーの大量導入時においても同様の制御方法による周波数調整が検討されており、再生可能エネルギーの変動変動速度よりも調整力の変動速度が速い場合には制御が可能であると考えられている^[28]。そのため、GFによる負荷の変動幅はプラントの定格出力に対して微少であるため、ボイラやタービン等の出力はLFCおよびEDCに起因して分単位で変動することが予想される。

1.2.3 原子力の再稼働に向けた新規制

原子力発電所では福島第一原子力発電所事故を受けて安全基準の抜本的な見直しが行われ、再稼働に向けた新規制が導入された^[29]。新基準で求められている主な安全対策のまとめを図1.5に示す^[30]。福島第一原子力発電所事故では複数の機器の機能喪失によってシビアアクシデント（設計時の想定を超える重大事故）に至ったため、新基準では多層の独立した方法による安全性の確保（「深層防護」）を基本に据えた設計基準の強化とシビアアクシデント時の対策が盛り込まれている。新しい設計基準としては地震・津波対策の厳格化の一環として津波浸水対策が導入され、火山や竜巻、森林火災等の自然災害に対する基準も厳格化された。また、これまで組み込まれていなかった炉心損傷の防止や格納容器の閉じ込め機能といったシビアアクシデント発生時の対策施設や原子炉建屋外施設破損時の対応といったテロや航空機の衝突に対する対策も組み込まれている。そのため、炉内の状態が分単位で変化するシビアアクシデント時の対策設備の研究も進められている。

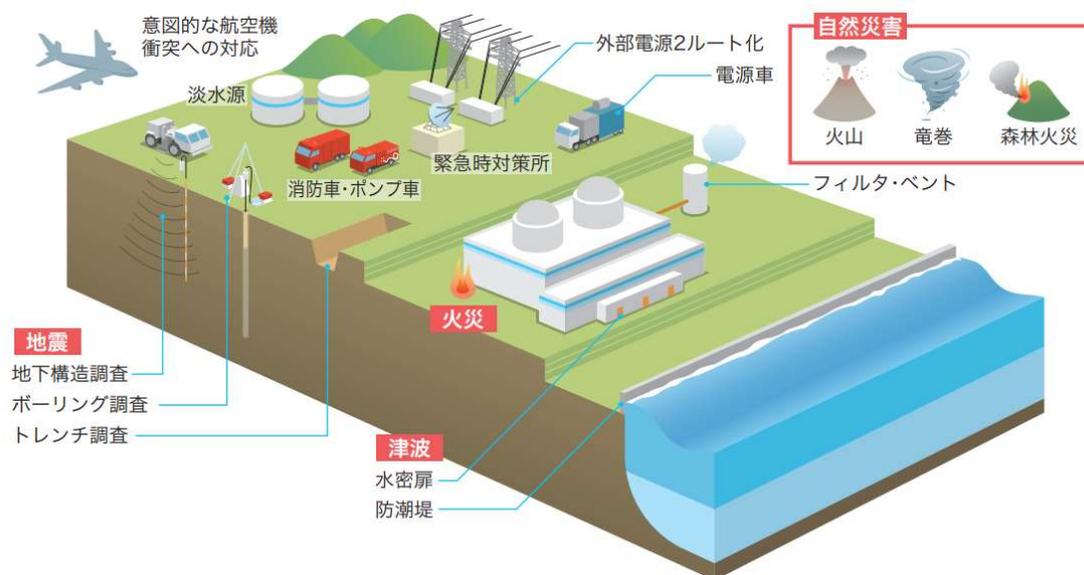


図 1.5 新基準で求められている主な安全対策のまとめ^[30]

1.3 電源の運用方法の変化に伴う課題

発電所の設備はタービン発電設備やボイラ設備等の主機と、それに付帯する機械設備（ポンプ類，非常用発電機等）や電気設備（直流電源設備等），排気ガス処理設備などの発電システム BOP（Balance of Plant）に大別される。同期電源の主機では再生可能エネルギーの導入拡大に伴って，従来の定格運転を主とした運用から急速な停止・始動や分単位での出力変動を伴う部分負荷運転での運用が増加し，発電システム BOP では主機の運転に合わせた非定常的な運用が予測される。

発電システム BOP は排気ガス処理設備等，気固反応や気固触媒反応を用いた反応器も含まれている。気固反応および気固触媒反応を用いた反応器の非定常条件下での運用では，熱サイクルによる耐久性や化学・物理的な触媒劣化が問題となり，多孔質材料の寿命が定常条件下での運用と比べて短くなる。多孔質材料の寿命等の観点から，化学反応器は定格条件での利用が一般的であり，経済的に最も効率が良くなるように設計される。発電システム BOP についても主機の運転特性から定格条件に合わせた最適化がされている^[31]。定格条件で動作する反応器の設計方法は被反応物の種類ごとに分類され，反応器の選定から幾何学形状の決定方法まで化学工学の分野で体系的に整理されている^[32,33]。気固反応および気固触媒反応での反応は，一般的には固体表面の機能サイト密度が高くなるように比表面積は大きいほどよい。しかしながら，プレーンな平面では限界値が低いため，多孔質体を用いるのが一般的である。多孔質体に担持された機能サイトとの反応は多孔質材料表面で生じ，見かけの反応速度は多孔質材料表面での反応速度と多孔質中の物質輸送速度のバランスによって決定される。工業的に用いられる反応器では十分な反応速度を確保するために，化学平衡の制約と多孔質材料の温度制約の範囲の中では Arrhenius 則に従う反応速度の大きくなる高温での動作が望ましいため，拡散律速か反応と拡散の混合律速となることが多い。反応器内の比表面積を拡大し，十分な速さの見かけの反応速度を達成可能な反応器としてランダム充填層が挙げられる。工業的に充填層内の充填物は均等・均一であることが望ましいため，転動造粒成形法や押出成形法により成形可能な球や円筒形状のペレットが一般的である。また，直管に対し，充填層内では比表面積の拡大に伴って流体と固体壁面間の粘性抵抗も格段に増大するため，圧力損失は非常に大きくなる。そのため，直線的な流路を確保しつつ，多孔質材の比表面積を確保可能なハニカム形状の多孔質材を用いる反応器も代表例の一つとして挙げられる。充填層とハニカム形状の両反応器では比表面積を増大させると反応場の拡大によって反応速度を大きくできるものの，粘性抵抗の増加に伴い圧力損失も増大する。すなわち，反応速度の増加と圧力損失の低減はトレードオフの関係にあるため，設計者は所望の反応速度を有し，圧力損失が最小となるような反応器を設計することが一般的である。このように設計された反応器の部分負荷での運用は制御工学に基づいた最適化が検討されるものの，負荷の低下と共に反応器の性能は低下する。

発電システム BOP で今後予想されている分単位で変動する主機に合わせた運用では，

上記の定格条件で効率が最も高くなる設計が最適とならない可能性がある。触媒反応を含む気固反応の分野において、動的な反応制御は決して新しいものではないものの、寿命等の観点から工業的な利用が少ないため、動作環境が常時変動する条件で使用される反応器の設計に関する研究はほとんどない。そのため、非定常状態で動作する反応器の設計方法について十分に確立されておらず、化学工学の分野で難しい課題の一つとされている^[34]。

図 1.6 に Kalz ら^[35]によってまとめられた、動的な気固触媒反応プロセスに関する一般的な時間スケールと再生可能エネルギーによる発電の変動速度の関係を示す。図中の青色は活性サイトでの分子レベルでの反応過程、緑色は偏析や焼結等による固体触媒の変化の過程、黄色は反応器内の輸送過程である。同図より、多孔質内での拡散や反応器内の物質輸送の時間スケールは秒～分単位であり、同様に気固触媒反応で反応律速となりがちな固体表面への被反応物質の吸着における見かけの反応速度も分単位での変化である。また、気固反応プロセスに関する反応や固体、輸送過程の時間スケールも気固触媒反応と同程度であり、見かけの反応速度の変化も分単位である。

再生可能エネルギーの変動速度はミリ秒オーダーであり、短周期の微小な負荷変動もあるが、発電機の慣性力で吸収可能であり、見かけ上は主機の応答速度と同等な分単位程度で変動する。発電システム BOP の与条件として、供給ガスの温度や組成は主機の運転に応じて変動するため、発電システム BOP の動作環境も分単位での変動となる。また、発電時に常時動作しないものの、原子力発電所シビアアクシデント時に動作する機器についても核燃料の変化に伴い、時間と共に変化する発電所内の状態に合わせた動作が求められ、変動速度は分単位である。以上より、発電所 BOP では通常運転時と事故対応時を問わず、動作環境が分単位で変動する特性を有するようになる。

そのため、反応器内での輸送現象や反応の時間スケールは発電システム BOP の雰囲気の変化と同じスケールとなる。変化速度が同スケールのため、発電システム BOP で今後予想される非定常的な運転環境下では非定常な反応を制御できる可能性があり、反応の制御による反応器の性能低下の抑制が望める。

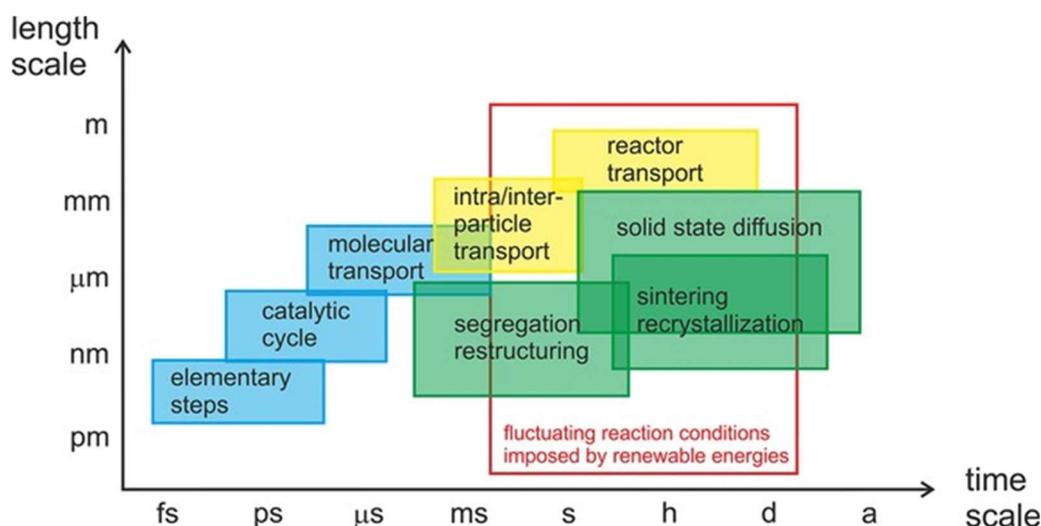


図 1.6 触媒プロセスに関連する各要因の変化時間^[35]

1.4 多孔質材料を用いた反応器

多孔質材の最小構成単位は大きさが ~ 100 nm 程度の一次粒子であり，一次粒子の凝集体の二次粒子 (~ 10 μm) を成形したものが多孔質材である．多孔質材の細孔は一次粒子間の隙間と二次粒子間の隙間で一次細孔と二次細孔に大別でき，隙間を形成する粒子の大きさから，細孔径は一次細孔 $<$ 二次細孔となる．細孔内の被輸送物質の物質輸送速度を表す有効拡散係数 ($D_{\text{eff}i}$) は，細孔径 (d_m) が被反応物質の平均自由行程 (λ_m) よりも大きい場合 ($d_m/\lambda_m > 1.0$)，気相での分子拡散係数 (D_{m_i}) を基準に屈曲度 (τ) と空隙率 (ε) より算出が可能である．一方で，細孔径が被輸送物質の平均自由行程よりも十分小さい ($d_m/\lambda_m < 0.1$) の場合には，ガス分子が細孔壁との衝突を繰り返しながら輸送される Knudsen 拡散が支配的となり，Knudsen 拡散係数 (D_{k_i}) は細孔径と被輸送物質の分子量より算出可能である．その中間の細孔径では分子拡散と Knudsen 拡散の双方が寄与し，有効拡散係数 ($D_{\text{eff}i}$) は式 (1.1) に示す Bosanquet の式により求められる^[36]．細孔径の大小関係より，二次細孔内に比べて一次細孔内の有効拡散係数は小さいものの，被輸送物質の輸送距離は二次細孔の方が十分大きいため，多孔質材では一次細孔内の物質輸送が律速となり得ない．そのため，本論文では二次細孔内の被反応物質の輸送現象のみを考慮し，一次細孔内での物質輸送は反応速度に含めるものとする．

$$\frac{1}{D_{\text{eff}i}} = \frac{\tau}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_{m_i}} + \frac{1}{D_{k_i}} \right) \quad (1.1)$$

多孔質材料を用いた気固・気固触媒反応の反応器は，多孔質材料自体の変化の有無の観点では，多孔質材料が被反応物を供与する「物質供与型」の反応と反応場のみを供与する「反応場提供型」の反応に大別することができる．反応メカニズムの面で整理する

と、「物質供与型」での多孔質材料は反応の進行と共に気相中の化学種と多孔質材料が反応し、その反応に直接関与する固体側の物質も消費されるため、多孔質材料の化学組成も反応進行度と共に変化する。「反応場提供型」での多孔質材料は、基材に貴金属等の機能材料を担持したものが一般的で、多孔質材料表面では被反応物質の吸着と反応が生じ、多孔質材料の役目は被反応物質を包蔵することである。

「反応場提供型」と「物質供与型」の反応前後における多孔質材の変化のイメージを図 1.7 に示す。多孔質材料を用いた反応器内での見かけの反応速度は、多孔質材料表面での反応速度と、多孔質材料内での物質輸送速度のバランスで決定する。Arrhenius 則支配の反応速度の大きな高温雰囲気では、反応速度が物質輸送速度に対して格段に大きいいため、拡散律速となる。一方、反応速度の小さい低温雰囲気では、反応速度が物質輸送速度に対して格段に小さくなれば、反応律速となり、これらの中間の温度領域では物質輸送速度と反応速度の混合律速となる。見かけの反応速度と物質輸送速度の関係から、多孔質材料内の構造は極めて重要な因子であり、多孔質材料の比表面積は反応場の数と線形な関係にあり、空隙率、細孔径分布および屈曲度は物質輸送速度に影響する。さらには、反応に起因する多孔質材料の化学組成の変化や副生成物により細孔構造が変化する場合があり、設計時に構造変化に起因する見かけの反応速度の反応進行度に対する連続的な変化を考慮する必要も出てくる。このような視点に基づくと、多孔質材料を用いた発電システム BOP での設計法を考えるためには、構造変化を考慮する必要のない条件で動作する「反応場提供型」と構造変化の考慮が必要な「物質供与型」の二通りについてそれぞれ整理する必要があり、それらを統合化した発電用 BOP 設計の体系化を図る必要がある。本研究では、構造変化のない「反応場提供型」の例として天然ガス焼きコンバインドサイクル用脱硝触媒を、反応の前後で構造の変化する「物質供与型」の例としてシビアアクシデント時の水素処理システムをそれぞれ対象とした反応器設計の実例を通して、分単位での非定常な応答が求められる発電システム BOP 設計法について体系的に整理する。

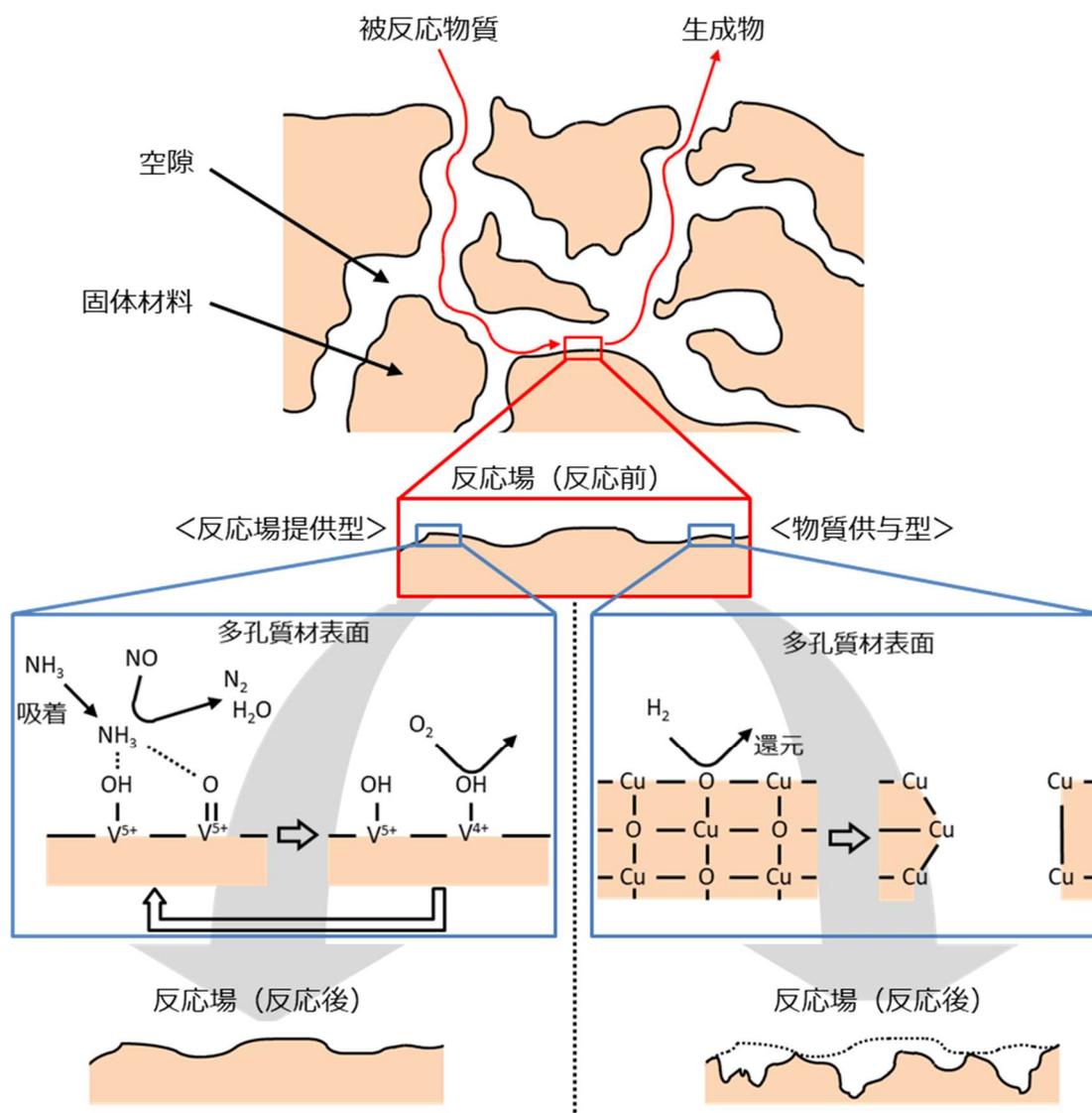


図 1.7 「反応場提供型」と「物質供与型」の反応前後における多孔質材の変化のイメージ

1.5 研究方法と本論文の概要

温室効果ガス排出量削減に向けた再生可能エネルギーの大量導入と不安定性を補うための同期電源の運用方法の変化について、第1章で取り上げた。同期電源では再生可能エネルギーの不安定性を補うための調整力として、非定常的な運転が余儀なくされる。同期電源に付随する発電システム BOP においても主機の負荷追従運転に合わせて、動作環境が非定常的に変化する。また、当面の利活用に向けた再稼働が急務の原子力発電所ではシビアアクシデント時に動作する BOP 機器についても時々刻々変動する水素発生状態に合わせた動作が求められる。そのため、本論文で取り上げる非定常気固反応を伴う多孔質材料を用いた発電システム BOP では、動作環境が比較的緩慢な分単位で

変動する特徴を有し、厳しい法規制の下で極めて高い信頼性が求められる。発電システム BOP 内部の反応と熱・物質輸送の帰結として得られる濃度や温度分布の変化の時間スケールも分単位であるため、出口の応答を操作可能な手段によって制御することで、非定常的な動作環境での性能低下の抑制が期待される。そのため、本論文では、分単位での非定常な応答が求められる発電システム BOP 設計法について体系的に整理することを目的とする。

非定常な気固反応を伴う多孔質材料を用いた発電システム BOP の設計方法について、「反応場提供型」として反応の前後で多孔質材料の構造が変化しない天然ガス焼きコンバインドサイクル用脱硝触媒、「物質供与型」として反応の前後で多孔質材料の構造が不可逆的に変化する原子力発電所シビアアクシデント時の水素処理システムの酸素供与体を事例として、それぞれの実用設計について詳述する。その上で、「反応場提供型」と「物質供与型」の実用設計を通じ、分単位での非定常応答が求められる発電システム BOP 設計法について、多孔質体の構造変化による反応速度と物質輸送速度の律速過程への影響に主眼を置いて整理する。本論文では反応器設計法について図 1.8 の流れに沿って、第 2 章以降を下記のように構成している。

第 2 章では、多孔質材料を用いた反応器の設計法について、研究・開発の動向をまとめ、反応器設計の方法について整理する。また、定格状態での設計法を発電システム BOP で今後予想されている、非定常的な運転モードに適用したときの問題について検討する。

第 3 章では、「反応場提供型」の例である NGCC 用ハニカム形状脱硝触媒の設計に向けて、ガス流通型反応器を用いた実験により触媒表面で想定される各素反応を定量的に測定する。また、NGCC 用ハニカム形状脱硝触媒の根幹となる、構造変化のない多孔質材料表面での反応モデル構築に向けて、実験結果として得られる反応器出口ガス濃度の推移に対して多孔質材中の物質輸送を考慮した 2 次元モデルの結果をフィッティングし、反応速度式中の頻度因子および活性化エネルギーを決定する。

第 4 章では、「反応場供給型」の例である NGCC 用脱硝触媒で、今後予想されている運転モード下での性能を、3 章で構築した反応モデルを組み込んだ 2 次元モデルを用いて評価する。また、発電システム BOP 特有の分単位で動作環境が変化する条件下における律速過程を明らかにし、律速過程の緩和が可能な反応器設計および反応の制御方法について検討する。

第 5 章では、「物質供与型」の例であるシビアアクシデント時の水素処理システムの設計に必要な、反応モデルの構築にあたり、反応前後での細孔構造の変化と水素酸化銅の非定常的な挙動を実験により取得する。実験により得られた多孔質材の構造変化を組み込んだ数理モデルを用いて、構造変化が見かけの反応速度に与える影響を評価する。水素処理システムの設計の根幹となる反応モデル構築に向けて、実験結果として得られる反応器出口ガス濃度の推移と多孔質材の化学組成の変化に対して反応前後で多孔質材料の構造変化を組み込んだ数理モデルの結果をフィッティングし、反応速度式中の頻度

因子および活性化エネルギーを決定する。

第6章では、「物質供与型」の例であるシビアアクシデント時の水素処理システム的设计にあたり、反応モデルと多孔質材料の構造変化を組み込んだ軸対象円筒2次元モデルを用いて、水素処理システムの性能を評価する。また、「反応場提供型」の例と同様に、非定常的な運転条件下での律速過程を明らかにし、反応器設計および反応の制御方法について検討する。

第7章では、第3章から第6章でのNGCC用脱硝触媒とシビアアクシデント時の水素処理システム的设计の実例から構造変化を考慮する必要のない「反応場提供型」と構造変化の考慮が必要な「物質供与型」の設計法についてそれぞれ整理する。整理の結果から、「反応場提供型」と「物質供与型」での設計方法について比較し、分単位での非定常な応答が求められる発電システムBOP設計法について、多孔質体の構造変化による反応速度と物質輸送速度の律速過程への影響に主眼を置いて、体系的にまとめる。

第8章では、分単位での非定常な応答が求められる発電システムBOP設計法についての体系的なまとめから、本論文の有用性について述べ、今後の課題を整理する。

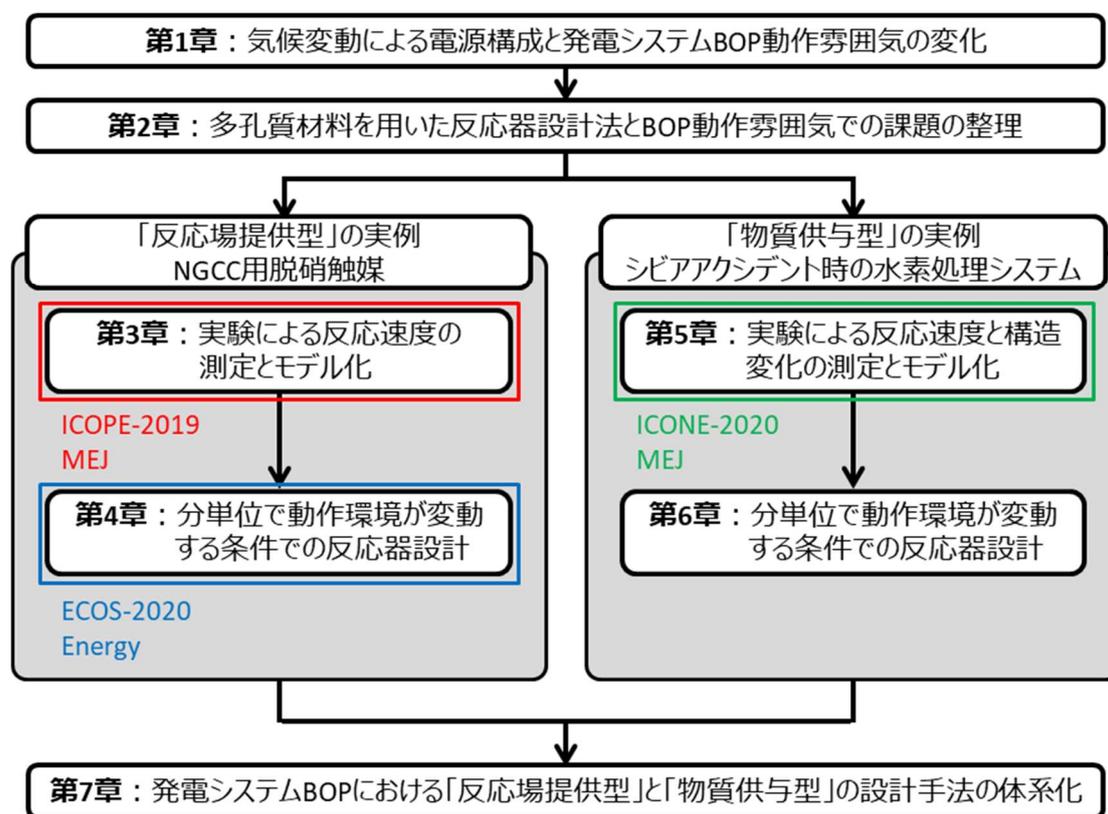


図 1.8 博士論文の構成と関連論文および国際会議

1 章の主な記号

D_{eff_i}	有効拡散係数[m ² /s]
D_{k_i}	Knudsen 拡散係数[m ² /s]
D_{m_i}	分子拡散係数[m ² /s]
ε	空隙率[-]
τ	屈曲度[-]

1.6 参考文献

- [1] Rogelj, J., Elzen, M. D., Höhne, N., Fransen, T., Fekete, H., Winkler, H., Schaeffer, R., Sha, F., Riahi, K., and Meinshausen, M., Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 °C, *Nature*, Vol.534 (2016), pp.631–639.
- [2] Minx, J. C., Lamb, W. F., Callaghan, M. W., Bornmann, L., and Fuss, S., Fast growing research on negative emissions, *Environmental Research Letters*, Vol.12, No.3 (2017), 035007.
- [3] Allen, M.R., Dube, O.P., Solecki, W., Aragón-Durand, F., Cramer, W., Humphreys, S., Kainuma, M., Kala, J., Mahowald, N., Mulugetta, Y., Perez, R., Wairiu, M., and Zickfeld, K., 2018: Framing and Context. In: *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty* [Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pörtner, H.-O., Roberts, D., Skea, J., Shukla, P. R., Pirani, A., Moufouma-Okia, W., Péan, C., Pidcock, R., Connors, S., Matthews, J. B. R., Chen, Y., Zhou, X., Gomis, M.I., Lonnoy, E., Maycock, T., Tignor, M. and Waterfield, T. (eds.)]. In Press.
- [4] IEA, *Net Zero by 2050* (2021), pp.1–46, International Energy Agency. All rights reserved.
- [5] 経済産業省, 2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略 (2021), pp.1–128.
- [6] 経済産業省, 第6次エネルギー基本計画 (案) (2021), pp.1–31.
- [7] Sahu, B. K., Hiloidhari, M. and Baruah, D.C., Global trend in wind power with special focus on the top five wind power producing countries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.19 (2013), pp.348–359.
- [8] Gul, M., Kotak, Y. and Muneer, T., Review on recent trend of solar photovoltaic technology, *Energy Exploration & Exploitation*, Vol.34, No.4 (2016), pp.485–526.
- [9] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2020* (2020), pp.213–252, International Energy Agency.
- [10] Kroposki, B., Johnson, B., Zhang, Y., Gevorgian, V., Denholm, P., Hodge, B. M. and Hannegan, B., Achieving a 100% renewable grid: Operating electric power systems with

- extremely high levels of variable renewable energy, *IEEE Power and Energy Magazine*, Vol.15, Issue 2 (2017), pp.61–73.
- [11] Child, M., Kemfert, C., Bogdanov, D. and Breyer, C., Flexible electricity generation, grid exchange and storage for the transition to a 100% renewable energy system in Europe, *Renewable Energy*, Vol.139 (2019), pp.80–101.
- [12] Jenkins, J. D., Luke, M. and Thernstrom, S., Getting to zero carbon emissions in the electric power sector, *Joule*, Vol.2, Issue 12 (2018), pp.2498–2510.
- [13] Sepulveda, N. A., Jenkins, J. D., Sisternes, F.J. and Lester, R. K., The role of firm low-carbon electricity resources in deep decarbonization of power generation, *Joule*, Vol.2, Issue 11 (2018), pp.2403–2420.
- [14] Gonzalez-Salazar, M. A., Kirsten, T. and Prchlik, L., Review of the operational flexibility and emissions of gas- and coal-fired power plants in a future with growing renewables, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.82, Part 1 (2018), pp.1497–1513.
- [15] Brouwer, A. S., Broek, M., Seebregts, A. and Faaij, A., Operational flexibility and economics of power plants in future low-carbon power systems, *Applied Energy*, Vol.156 (2015), pp.107–128.
- [16] Martinot, E., Grid integration of renewable energy: Flexibility, innovation, and experience, *Annual Review of Environment and Resources*, Vol. 41 (2016), pp.223–251.
- [17] McCoy, S., Bertsch, J., Growitsch, C., Lorenczik, S., Nagl, S., Volk, D., Finkenrath, M. and Davison, J., The role of CCS in power systems with high levels of renewables penetration, *Energy Procedia*, Vol.37 (2013), pp.2665–2675.
- [18] Leonard, M. D., Michaelides, E. E. and Michaelides, D. N., Substitution of coal power plants with renewable energy sources – Shift of the power demand and energy storage, *Energy Conversion and Management*, Vol.164 (2018), pp.27–35.
- [19] McGlade, C., Pye, S., Ekins, P., Bradshaw, M. and Watson, J., The future role of natural gas in the UK: A bridge to nowhere?, *Energy Policy*, Vol.113 (2018), pp.454–465.
- [20] Brandt, A. R., Heath, G. A., Kort, E. A., O’Sullivan, F., Pétron, G., Jordaan, S. M., Tans, P., Wilcox, J., Gopstein, A. M., Arent, D., Wofsy, S., Brown, N. J., Bradley, R., Stucky, G. D., Eardley, D. and Harriss, R., Methane leaks from North American natural gas systems, *ENERGY AND ENVIRONMENT*, Vol.343, Issue 6172 (2014), pp.733–735.
- [21] International Energy Agency, *Nuclear Power in a Clean Energy System* (2019), pp. 6–9, International Energy Agency.
- [22] Cany, C., Mansilla, C., Mathonnière, G. and Da Costa, P., Nuclear power supply: Going against the misconceptions. Evidence of nuclear flexibility from the French experience, *Energy*, Vol.151 (2018), pp.289–296.
- [23] Ma, Q., Wei, X., Qing, J., Jiao, W. and Xub, R., Load following of SMR based on a flexible

- load, *Energy*, Vol.183 (2019), pp.733–746.
- [24] Locatelli, G., Boarin, S., Fiordaliso, A. and Ricottib, M.E., Load following of Small Modular Reactors (SMR) by cogeneration of hydrogen: A techno-economic analysis, *Energy*, Vol.148 (2018), pp. 494–505.
- [25] Locatelli, G., Fiordaliso, A., Boarin, S. and Ricottib, M. E., Cogeneration: An option to facilitate load following in small modular reactors, *Progress in Nuclear Energy*, Vol.97 (2017), pp. 153–161.
- [26] Yan, X. L., Sato, H., Tachibana, Y., Kunitomi, K. and Hino, R., Evaluation of high temperature gas reactor for demanding cogeneration load follow, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol.49, No.1 (2012), pp.121–131.
- [27] 戒能 一成, 電力システム改革政策評価モデルの機能強化・拡張について- 九州地域を例とした都道府県別での電力・調整力需給モデル化 -, RIETI Discussion Paper Series, 19-J-060 (2019), pp.1–32.
- [28] Mitani, T., Aziz, M., Oda, T., Uetsuji, A., Watanabe, Y. and Kashiwagi, T., Annual assessment of large-scale introduction of renewable energy: Modeling of unit commitment schedule for thermal power generators and pumped storages, *Energies*, Vol.10 (2017), Paper No.738.
- [29] 原子力規制委員会, 実用発電用原子炉に係る新規制基準の考え方について (2018), pp.1–378.
- [30] 電気事業連合会, 原子力コンセンサス (2021), pp.5–6, 電気事業連合会.
- [31] Chen, W., Li, B., Zhang, S., Liu, M. and Liu, J., Simulation investigation on the design and operation strategy of a 660 MW coal-fired power plant coupled with a steam ejector to ensure NO_x reduction ability, *Applied Thermal Engineering*, Vol.124 (2017), pp.1103-1111.
- [32] Peschel, A., Freund, H. and Sundmacher, K., Methodology for the design of optimal chemical reactors based on the concept of elementary process functions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.49, No.21 (2010), pp. 10535–10548.
- [33] Froment G. F., Bischoff K. B. and Wilde, J. D., *Chemical reactor analysis and design* 3rd edition, Wiley Publishing Japan, Tokyo.
- [34] Fischer, K.L. and Freund, H., On the optimal design of load flexible fixed bed reactors: Integration of dynamics into the design problem, *Chemical Engineering Journal*, Vol.393 (2020), Paper No.124722.
- [35] Kalz, K. F., Kraehnert, R., Dvoyashkin, M., Dittmeyer, R., Gläser, R., Krewer, U., Reuter, K. and Grunwaldt, J. D., Future Challenges in Heterogeneous Catalysis: Understanding Catalysts under Dynamic Reaction Conditions, *ChemCatChem*, Vol.9, Issue 1 (2016), pp. 17–29.
- [36] 化学工学会編, 化学工学便覧改訂 7 版 (2011), pp.543-547, 丸善出版.

第2章

従来の反応器設計手法

2.1 はじめに

反応器設計の基礎は経済的および技術的な観点から反応器の入力に対する出力の応答が最も効率的となる反応器の幾何学形状や動作条件を決定することである。反応器の幾何学形状や動作条件を決めるものは反応速度であり、数理モデルによる設計には実験によって求めた反応速度式が必要である^[1,2]。本論文で対象とする発電用 BOP の気固反応は、座標上の重心移動を伴わない固定された固体表面と流動する気体との現象であり、固体側を基準とした座標系において、気相側を Euler 的な取り扱いとした対流・拡散の移動現象の方程式で表すのが一般的である。スハス・V. パタンカーらは、反応器内の物理現象を一般化し、式 (2.1) に示す非定常項 ($\partial(\rho\phi)/\partial t$)、対流項 ($\text{div}(\rho\mathbf{u}\phi)$)、拡散項 ($\text{div}(\Gamma\text{grad}\phi)$)、生成/消滅項 (S) からなる偏微分方程式により記述できるとした。式中の ϕ が対流・拡散による被輸送物理量であり、流れ場 (\mathbf{u}) と、 ϕ の勾配に比例したフラックスの拡散係数として、 Γ に依存する。対流と拡散を見た場合、拡散は被輸送物理量の勾配のみで決定できるが、対流輸送は流れ場に依存する。そのため、まずは流れ場を知ることが重要であり、質量保存式と運動量保存式を連成し、密度・圧力を状態方程式等によって連結させることで得られる。流れ場が分かれば、エネルギー保存式および化学種保存式等の連成によりスカラ量 ϕ の時空間的な分布、すなわち温度（直接的にはエンタルピー）や組成分布が得られる。局所の温度や組成は密度 ρ はもとより、熱伝導率 (λ) や粘性 (μ) など Γ に影響するため、上記保存式中のこれらの値を更新しながら繰り返し計算を行い、全ての収束解が実現象の状態を最も近似的に表していることになる^[3,4]。特に化学反応を伴う場合は、化学種保存式の化学反応起因の生成・消滅項 (S) がエネルギー保存式のエンタルピーおよび温度に影響し、それらがさらに大元の流れ場にも波及することから、化学種保存式に組み込まれる生成/消滅項 (S) の与え方一つで収束解は大きく異なり、実現象との乖離の主要因となる可能性が高い。そのため、実現象の正確な模擬のためには生成消滅項 (S) の精緻な数理モデルが必要不可欠である。

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \text{div}(\rho\mathbf{u}\phi) = \text{div}(\Gamma\text{grad}\phi) + S \quad (2.1)$$

図 2.1 に反応器内での時間と空間スケールごとの支配的な現象と解析手法をまとめた。化学反応は化学反応式にも表記されているように、原子レベルでの物質の変化であり、反応を含むフェムト秒オーダーでの電子の振る舞いは量子化学の分野で量子力学に基

づく Schrödinger の波動方程式等で記述される^[5]. また, 複数の原子により構成される分子の振る舞いは分子動力学の分野で古典力学の Newton の運動方程式等を基に記述され, 両者の境界を超えた種々の計算法が考案され, 様々な研究がなされている^[6]. 具体的な例として, 密度汎関数法 (DFT) や分子動力学法 (MD) 等による反応過程の解明が挙げられ, 反応経路の同定や反応機構の構築に多大な貢献がある. 実際の反応器内での現象は上記の量子化学および分子動力学により微視的には説明可能であるものの, 反応器内の現象を原子や分子レベルなど, Å や nm で分布を全て測定することは困難でスケールを合わせた Validation は不可能である. また, 富岳等の現代の最先端のスーパーコンピュータの性能をもってしても, 発電用 BOP のようなメートルスケールの機器の全領域を対象とした第一原理に基づく数値解析も現実的ではない. したがって, 発電用 BOP のような比較的大きな機器に対する性能評価において, 汎用機器による計測と解析のスケールとして式(2.1)のような対流・拡散の輸送現象の方程式で $\sim\mu\text{m}$ や μs が下限であり, 反応器レベルでの現象の解明には Arrhenius 則等で反応速度式を与えるのが一般的に妥当と言える.

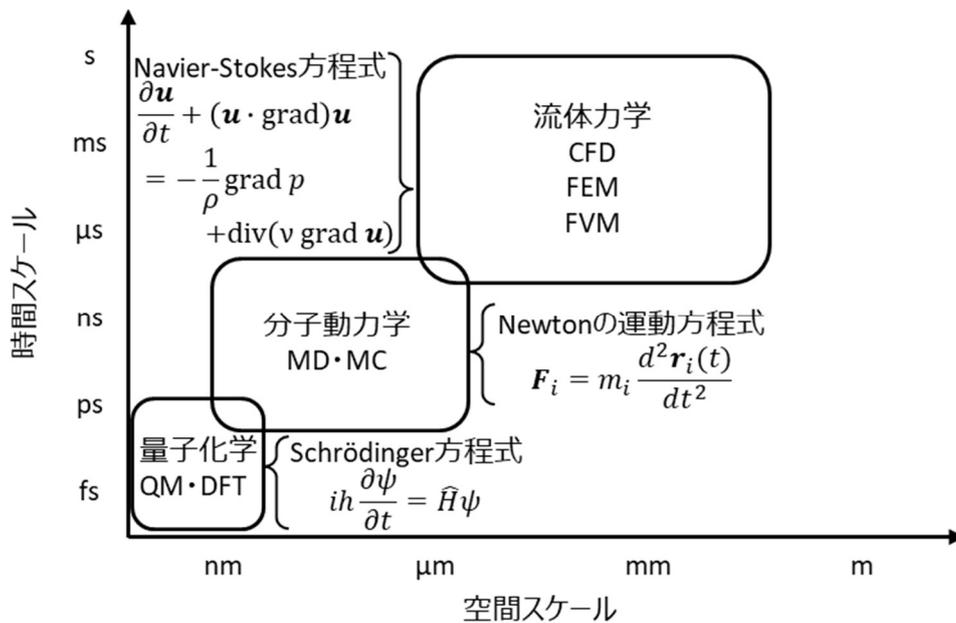


図 2.1 反応器内での時間と空間スケールごとの支配的な現象と解析

図 2.2 に実験に基づく数理モデル構築の方法をまとめた。一般に、実験結果に基づいた数理モデルの構築には、実現象による真の値と計測値、あるいはそれに基づく計算値との差異を可能な限り排除し、数理モデル上で適切な境界条件が与えられるような反応器の設計が求められる。数理モデルには生成消滅項 (S) として与える化学反応の速度を実験的に取得する場合、各測定機器の保証精度に加えて、反応器内へのセンシングデバイス等の挿入による外乱も影響し、実計測値は真の値に対して～数%程度の誤差を許容する必要がある。上述の実験による実現象と計測結果の差異に加えて、モデル化に伴う近似および数値計算法に起因する誤差や数理モデル中の物性の予測値と真値の誤差がそれぞれ～数%見込まれるため、数理モデルを用いた反応器の予測精度は±10%程度が限界である。

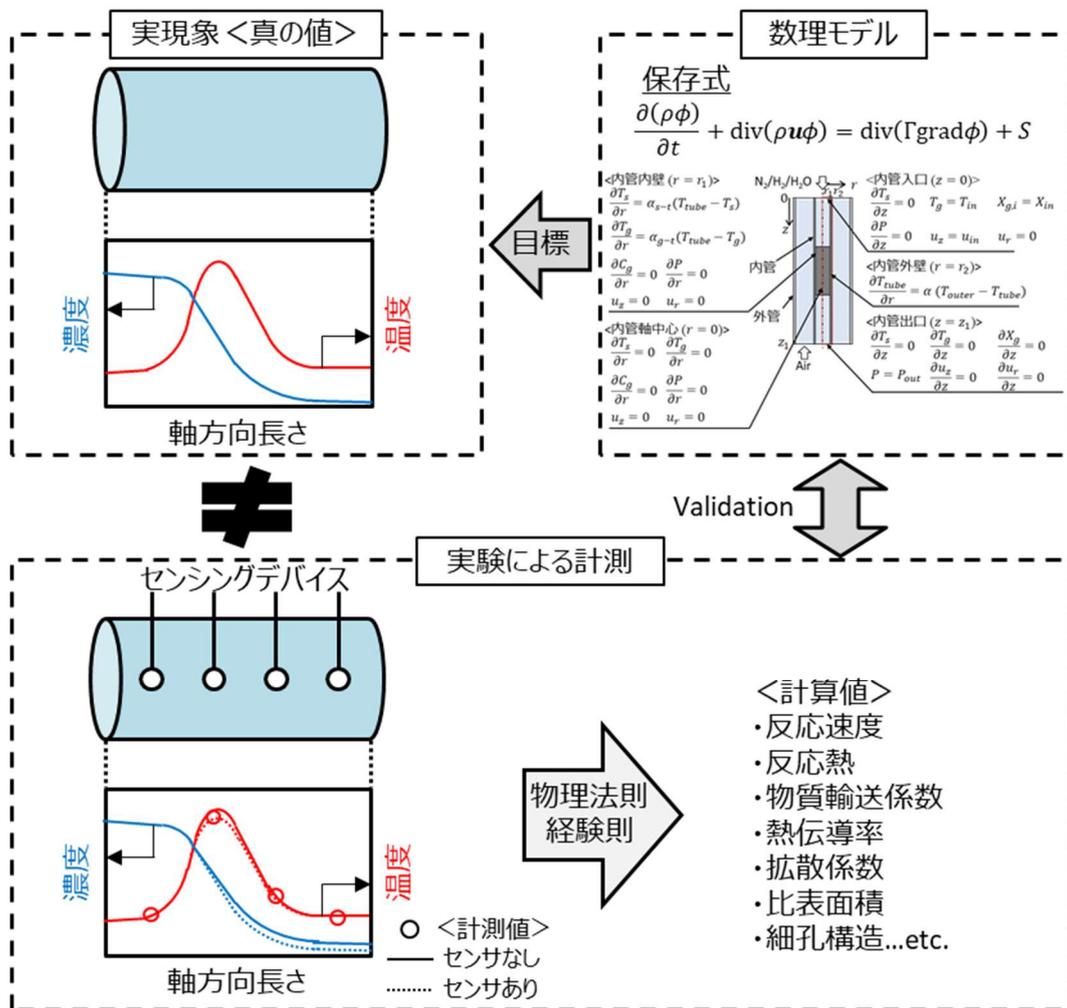


図 2.2 実験に基づく数理モデル構築の方法

これらの背景から、気固反応および気固触媒反応に関する研究は化学反応速度論的研究と工業的な知見からの反応速度論の2つに分けて整理できる。化学反応速度論的研究では化学反応を物質輸送から分離した純粋な反応速度を求め、律速となる素過程を明らかにすることが目的とされている。一方、工業的な知見からの反応速度論では律速となる化学反応の反応速度を温度や圧力等の条件と関連させた関係式で表示することを目的としている^[7]。反応器の設計者はこれらの研究成果を踏まえて、反応器設計に求められる動作環境に応じて適切な粒度で反応機構および反応速度式を選定する必要がある。第2章では発電システム BOP として用いられている「反応場提供型」と「物質供与型」の反応器の設計事例を上記の視点を踏まえてまとめ、反応器設計の方法論について整理する。

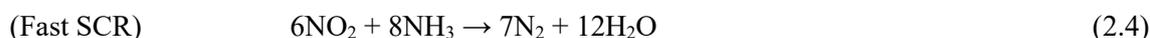
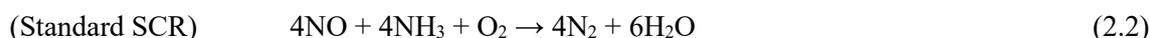
2.2 「反応場提供型」の事例1 脱硝触媒

2.2.1 窒素酸化物排出規制の導入

燃焼排ガスに含まれる窒素酸化物 (NO_x) は酸性雨や光化学スモッグの原因物質とされている^[8,9]。日本国内では1970年に発生した光化学スモッグによる健康被害を受けて、火力発電所と自動車等に代表される固定排出源および移動排出源に対して1973年からNO_x規制が導入された^[10,11]。固定排出源では、この規制に適合すべく、予混合燃焼に代表される低NO_xバーナや脱硝触媒に代表される排煙脱硝技術の開発が進められてきた。排煙脱硝技術は湿式と乾式に大別でき、日本国内では乾式のアンモニアを還元剤として使用する選択触媒還元脱硝法 (NH₃-SCR) が一般的である。SCR触媒は十分な反応表面積を確保しつつ圧力損失の低減が可能であり、摩耗性やフライアッシュによる目詰まりを防止する観点からハニカム形状のものが広く用いられている^[12]。移動排出源でも、この規制に適合すべく、排気再循環 (EGR) によるNO_x排出量削減技術や触媒によるNO_x処理技術の開発が求められた^[13]。自動車の中でも排気ガス中に含まれるNO_xの量が比較的多い、ディーゼル車では火力発電所と同様にハニカム形状のSCR触媒が用いられている^[14]。

2.2.2 反応機構

排気ガス中に含まれるNO_xの主成分はNOとNO₂であり、脱硝反応の基本式を式(2.2)～(2.4)に示す。一般に反応速度はFast SCR > Standard SCR > NO₂ SCRの順となっているため、NO_x中のNO₂の割合(NO₂/NO_x比)の高いガスでは触媒の性能が低下する^[15]。



SCR 触媒にはバナジウムや Fe-ゼオライト, Cu-ゼオライト等が用いられており, 動作温度やガス組成に応じて最適な触媒組成が異なる. 火力発電所とディーゼル車用の SCR 触媒ではバナジウム系の触媒が使われることが多い. バナジウム系の SCR 触媒では触媒表面のブレンステッド酸点 ($V^{5+}-OH$) およびレドックスサイト ($V^{5+}=O, V^{4+}-OH$) で反応が生じると考えられており, 還元剤である NH_3 は $V^{5+}-OH$ に吸着する. 吸着した NH_3 はレドックスサイト中の $V^{5+}=O$ によって活性化され, 気相中の NO_x を還元して N_2 と H_2O を生成する. その過程で $V^{5+}=O$ は $V^{4+}-OH$ に還元され, 気相中の O_2 や NO_2 等によって再度酸化されて $V^{5+}=O$ となり NH_3 を活性化できるようになる^[16-18]. また, 排気ガス中に含まれる CO_2 や H_2O もレドックスサイト中の $V^{5+}=O$ や $V^{4+}-OH$ を酸化・還元するため, 実際の反応はより複雑である^[19,20].

上記の反応メカニズムに関する研究から反応の律速過程は触媒表面への NH_3 の吸着であるため, 吸着種である NH_3 と気相 NO_x 間での Eley-Rideal 機構による反応の整理が一般的である. Nova らにより, 表 2.1 に示す 9 本の反応で表記された素反応スキームが提唱されており, N_2 , O_2 , H_2O 雰囲気での脱硝反応の模擬が試みられた^[15]. 図 2.3 にハニカム触媒を用いた試験と数理モデルによる計算の結果から求められた各温度における脱硝率を示す. 同図より 9 本の素反応により, NO_x の成分 (NO と NO_2 の比) が変化する場合でも反応が概ね模擬されており, 反応の律速過程である NH_3 吸着反応を組み込んだ Eley-Rideal 機構に基づく素反応スキームによって反応の模擬が可能であることが示された. 触媒の組成により反応機構に差異はあるものの, NH_3 吸着を含む反応スキームによる反応の模擬は有効である^[21].

表 2.1 バナジウム系 SCR 触媒の素反応スキーム^[15]

反応名	化学反応式	式番
NH_3 吸着	$NH_3 \rightleftharpoons NH_3^*$	(2.5)
NH_3 酸化	$4NH_3^* + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$	(2.6)
NO 酸化	$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$	(2.7)
標準脱硝	$4NH_3^* + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$	(2.8)
N_2O 生成(1)	$4NH_3^* + 4NO + 3O_2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O$	(2.9)
NH_4NO_3 生成	$2NH_3^* + 2NO_2 \rightarrow NH_4NO_3 + N_2 + H_2O$	(2.10)
NO_2 脱硝	$8NH_3^* + 6NO_2 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$	(2.11)
N_2O 生成(2)	$2NH_3^* + 2NO_2 \rightarrow N_2O + N_2 + 3H_2O$	(2.12)
ファスト脱硝	$2NH_3^* + NO + NO_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$	(2.13)

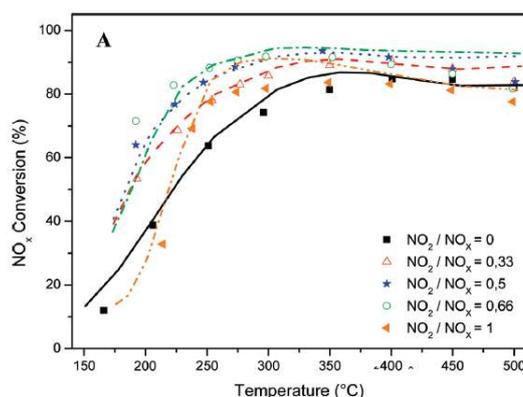


図 2.3 実験と数理モデルの計算の結果により求められた各温度における脱硝率^[15]

2.2.3 設計および制御に関する研究事例

火力発電所などの定格条件での運転が主で負荷変動の少ない固定排出源での SCR 触媒では、動作温度で効率的に NO_x の処理が可能な脱硝触媒の開発が進められている。見かけの反応速度の観点では、触媒多孔質体内の拡散速度と反応速度の関係から、拡散速度の速いマクロ孔（50 nm～）と反応速度に関係する細孔内の比表面積を大きくできるメソ孔（2~50 nm）のバランスが重要であると考えられている^[22]。触媒は幾何学的な表面積が大きいほど NH₃ と NO_x が両論係数に基づき反応するため、NO_x 排出量と還元剤である NH₃ のスリップ量が削減可能なものの、圧力損失が増大するため、脱硝性能と圧力損失はトレードオフの関係にある。設計者は NO_x の排出基準を満たしつつ圧力損失と NH₃ のスリップ量が最小となる触媒の幾何学形状を決定する必要がある。火力発電所では脱硝性能と圧力損失のトレードオフの関係から、経験的にチャンネル幅が 3~4 mm、厚みが 0.5~0.6 mm のハニカム形状が適切であるとされており、SO_x の含まれないガス雰囲気の場合では厚みが 0.5 mm よりも少し薄い程度であれば性能に影響がないとされている^[23]。

ディーゼル車の排気ガス中には NO_x の他に粒子状物質 (PM) や CO (carbon monoxide, 一酸化炭素), HC (Hydro Carbon, 炭化水素) が含まれており、これら 3 成分についても環境に影響を及ぼすため規制の対象となっている^[24]。そのため、図 2.4 に示すような DOC (Diesel Oxidation Catalyst, ディーゼル酸化触媒) と DPF (Diesel Particulate Filter, ディーゼル微粒子除去装置), SCR 触媒の組み合わせにより排気ガスが処理されている。前段の DOC では排気ガス中に含まれる CO や HC が酸化されて CO₂ と H₂O になり、DPF では PM が除去される。また、SCR 触媒の前段では還元剤として尿素水が噴射される。SCR 触媒の性能は排気ガス中に含まれる NO₂/NO_x 比によっても変化するものの、ディーゼル車排気ガス中に含まれる NO₂/NO_x は 0.1 程度であり、NO が主成分である。加えて、NO は SCR 触媒前段の酸化触媒によって酸化されるため、SCR 触媒入口では 0.5 付近となるように酸化触媒が設計される^[21]。触媒に到達する排気ガス中の NO₂/NO_x 比

の変動が少ないため、自動車用 SCR 触媒では排気ガス流量の変動とそれに伴って温度が変動する条件で NO_x の処理が可能となるように、火力発電所よりも比表面積の大きなハニカム形状 SCR 触媒が採用されている。また、最新のディーゼル車では DPF 表面に SCR 触媒を担持させた、DPF-SCR 触媒が採用されているものもある。

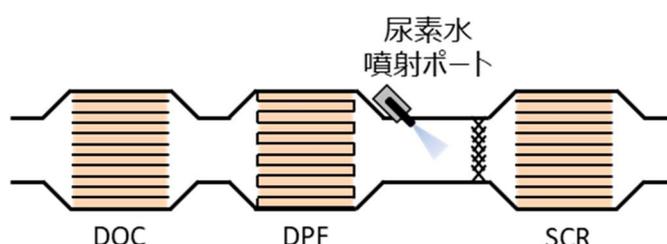


図 2.4 ディーゼル車用触媒の配置例

SCR 触媒に到達するガス流量や温度等がミリ秒単位で変動するディーゼル自動車用の SCR 触媒では SCR 触媒前後のセンサの信号に応じた制御や性能予測に基づく制御に関する研究がされている。

Willems ら^[25]による自動車用脱硝触媒を用いた研究では、SCR 触媒出口の NH_3 濃度測定による制御が検討された。触媒表面に吸着している NH_3 の量が多いほど脱硝性能は向上するものの、触媒表面への過度な NH_3 の吸着は急激な NH_3 スリップを引き起こす。そのため、 NH_3 吸着容量の比較的少ない Fe-ゼオライト触媒を用いた ESC (European Study-state Cycle) と ETC (European Transient Cycle) 条件下での検討から、両条件で高い脱硝率を維持しつつも NH_3 スリップの抑制が可能であることが報告されている。また、性能予測に基づく MCP 制御についての研究もされており、同様に 90%以上の脱硝率が報告されている^[26, 27]。これらの MPC 制御を現在の発電所運転モードに適用した研究事例では、現在用いられている PI 制御と比較して、触媒の状態の変動が比較的大きい冷間始動時に脱硝性能の向上が期待できると報告されている^[28]。

自動車用と火力発電所用の脱硝触媒では動作温度やガス流量等に違いはあるものの、非定常条件下で変動する NO_x を処理する点は共通である。日本国内では大気汚染防止法に基づく全国一律の排出基準が設定されているものの、大都市圏ではより厳しい上乘せ規制（総量規制）を達成する指針が出されており、総じて自動車用よりも規制は厳しい^[29]。動作雰囲気の違いとして、変動速度とそれに伴う組成の変化が挙げられる。動作速度の面で比べると、自動車用脱硝触媒はミリ秒単位で変動するエンジンの運転に合わせた処理が必要であるのに対して、火力発電所では分単位の変化である。ガス組成の内、触媒性能に感度の高い NO_2/NO_x 比を比べると、自動車用脱硝触媒の NO_2/NO_x 比は運転モードによる変動が少ないこと加えて、DOC により SCR 触媒で処理しやすいように NO_2/NO_x 比が調整される。一方、火力発電所用脱硝触媒では主機の運転モードに合わせ

て NO_2/NO_x 比が大きく変動し、調整機構も準備されないため、幅広いレンジで厳しい排出規制に対応しなければならない。

2.3 「反応場提供型」の事例2 受動的再結合器

原子力発電所では金属酸化物を用いた水素処理システムの他に、シビアアクシデント時に格納容器内に充満する水素を電源なしで処理可能な受動的再結合器 (PAR) が用いられている。PAR は 1 台当たりの処理可能な水素の量がシビアアクシデント時に発生する水素の量と比べて少なく、PAR のみですべての水素を処理するためには 40~50 台が必要である^[30]。単独ではシビアアクシデント時に水素濃度が爆発限界に達するまでの時間を遅らせ、水素処理の補助的な役割を担う。PAR の概略図を図 2.5 に示す。装置内部には白金あるいはパラジウム触媒がコーティングされた粒子やプレートが挿入されており、触媒により水素を雰囲気酸素と反応させて水蒸気に酸化するものである。触媒プレート付近では水素酸化反応に伴って温度が上昇するため、ガス密度が低下する。高温となったガスは密度差を駆動力として装置上部へと移動し、同時に装置下部より水素を含むガスが侵入しするため、自然対流のみで装置内へのガスの供給が可能である^[31]。反応には雰囲気酸素がなければならないため、窒素置換されていない加圧水型原子炉 (PWR) で特に有効であるとされている^[30]。

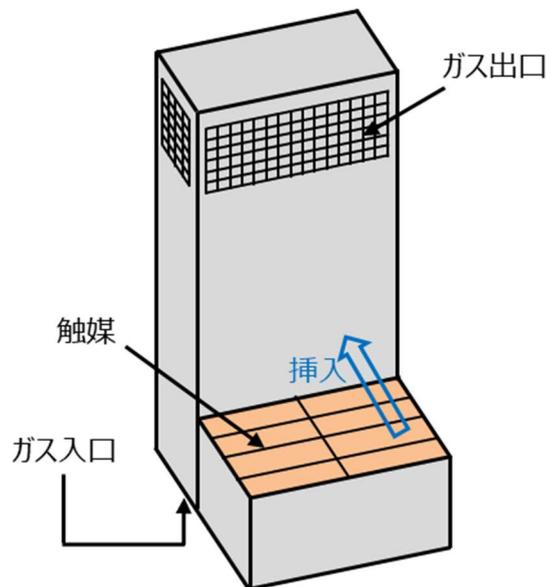


図 2.5 受動的再結合装置の概略図

2.3.1 反応機構

白金やパラジウム触媒による水素酸化反応は低温および希薄混合気下での燃焼が容易で、NO_x等の環境汚染物質の低減と燃焼効率の両面から有力な燃焼方法として、PAR用途以外にも多くの知見が得られている^[32]。特に白金触媒表面での反応メカニズムに関する研究は多く、Deutschmannら^[33]によってLangmuir-Hinshelwood機構に基づいた、水素や酸素等の吸着と表面での反応を含む13本の素反応による素反応スキームが提唱されている(表2.2)。また、雰囲気中の酸素や水素および脱離したラジカルは気相中でも反応するため、19本の素反応から成る気相での反応も考慮することが一般的である^[34]。シビアアクシデントで想定されている高圧条件下での触媒表面の反応を含むこれらの気相と固相の素反応スキームの妥当性はAppelら^[35]とGhermayら^[36, 37]の触媒燃焼法に関する研究によって検証されている。Rinnemoら^[38]による触媒表面で動的な反応挙動に関する研究では、反応の律速は酸素と水素の吸着であるものの、反応速度の大きくなる高温雰囲気では触媒多孔質内での酸素の拡散が律速であると報告されている。この他にもPAR動作雰囲気での反応特性はフランス放射線防護原子力研究所(IRSIN)^[39]やフランス原子力庁(CEA)^[40]、スイスのポールシェラー研究所(PSI)^[41]などで研究がされており、表面反応を組み込んだ触媒プレートでの反応特性についても検討されている^[42, 43]。

表 2.2 白金触媒表面での反応スキーム^[33]

化学反応式	式番
$H_2 + 2Pt(s) \rightarrow 2H(s)$	(2.14)
$2H(s) \rightarrow 2Pt(s) + H_2$	(2.15)
$H + Pt(s) \rightarrow H(s)$	(2.16)
$O_2 + 2Pt(s) \rightarrow 2O(s)$	(2.17)
$2O(s) \rightarrow 2Pt(s) + O_2$	(2.18)
$O + Pt(s) \rightarrow O(s)$	(2.19)
$H_2O + Pt(s) \rightarrow H_2O(s)$	(2.20)
$H_2O(s) \rightarrow H_2O + Pt(s)$	(2.21)
$OH + Pt(s) \rightarrow OH(s)$	(2.22)
$OH(s) \rightarrow OH + Pt(s)$	(2.23)
$O(s) + H(s) \rightleftharpoons OH(s) + Pt(s)$	(2.24)
$H(s) + OH(s) \rightleftharpoons H_2O(s) + Pt(s)$	(2.25)
$OH(s) + OH(s) \rightleftharpoons H_2O(s) + O(s)$	(2.26)

2.3.2 反応器設計に関する研究事例

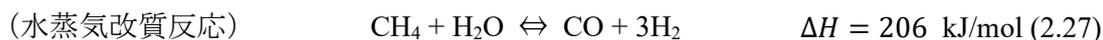
PAR の反応器設計における課題は、反応熱で高温となった触媒プレート表面での自己着火を避けることと、自然対流による自立的な運転を達成することである。PAR の触媒表面では水素酸化反応の反応熱により触媒温度が上昇し、反応が加速される現象が起こる。反応による正のフィードバックは熱暴走の可能性を秘めており、水素-空気雰囲気では自己着火を引き起こす可能性があるため、解決すべき課題の一つとされている^[44]。気相での自己着火の有無については原子炉ごとで発生する水素の量や雰囲気の温度、設置箇所等が異なるため、原子炉ごとに詳細な検討が必要である。特に、設置可能箇所に限りのある稼働中の原子力発電所については注意が必要とされており、福島第一原子力発電所事故を受けて撤去申請がされた事例もある^[45]。自己着火する動作環境については **Meynet** らや **Reinecke** らにり、実験と数理モデルによるアプローチがされており、原子炉内の雰囲気によっては水素濃度が 7%程度となると自己着火の可能性を否定できないことが報告されている^[31, 46]。上記のように福島第一原子力発電所事故のような設計時の想定外の事故に対しては自己着火の潜在的な可能性を秘めているため、事故シナリオのさらなる精度向上は PAR の二次的な着火の可能性を低減可能である。

シビアアクシデント時に発生した水素は初め、雰囲気ガスとの密度差によって上部に滞積し、その後に濃度差に起因する拡散によって格納容器下部へ移動する^[47]。そのため、PAR 冷間始動時に水素は反応器上部から供給され、触媒の上部から反応が進行する。これはチューリッヒの水素研究所での 5.5m³ 容器を用いた試験でも同様の結果が得られている^[48]。反応熱による触媒の過熱によって反応速度は加速され、触媒がある一定以上の温度に達すると、ガス密度差による浮力を駆動力とした自然対流によって PAR 内では上向きの流れ場が形成される。触媒での反応と自然対流によるガスの流れを含めた PAR での水素処理の挙動は **Reinecke** らや **Kelm** らによって、精度よく模擬されている^[47, 49]。

現在原子力発電所に設置されている PAR は各原子力発電所での事故シナリオで自己着火なく、自然対流によって自立的に水素を処理可能なように触媒プレートの枚数や大きさ等が決定されている。

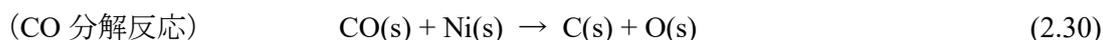
2.4 「反応場提供型」の事例3 水蒸気改質

水蒸気改質技術は、触媒を用いて炭化水素と水蒸気反応させ、水素を製造する方法であり、既に商用化もされている有力な水素製造方法の一つである。原料となる炭化水素としてメタン、エタン、メタノール、アセトン等が挙げられ、例としてメタンによる水蒸気改質反応の代表的な化学反応式を式 (2.27) と (2.28) に示す。水蒸気改質反応は 206 kJ/mol の吸熱反応であり、水性ガスシフト反応は 41 kJ/mol の発熱反応である。水蒸気改質ではコストと反応性から、ニッケルベースの触媒が有力とされており、最も広く研究されている^[50, 51]。



2.4.1 反応機構

Maier らにより気相 7 種と触媒表面 14 種の 42 本の素反応からなる素反応スキームが提唱されている。素反応スキームは 900~1350 K の範囲で、Ni ベースの触媒を湿式含侵によりコートしたハニカム形状の触媒を用いたガス流通型反応器による実験と数値モデルによる補完的な計算により検証され、得られた反応特性はこれまでの実験や密度汎関数法により報告されている特徴とも一致する。反応経路の探索より素反応中の律速過程は式 (2.29) と (2.30) に示す触媒表面での CO 生成と分解反応であり、温度に対する感度も高い。反応に関係する O(s) は触媒表面への酸素の解離吸着および水蒸気の吸着と解離によって生成されるため、CO の生成速度は気相中の酸素と水蒸気濃度の影響を強く受ける。また、触媒表面に吸着したメタンからの脱水素反応による炭素の生成は後述の触媒の失活を引き起こす黒鉛状炭素の前駆体である可能性が示唆されている^[52]。



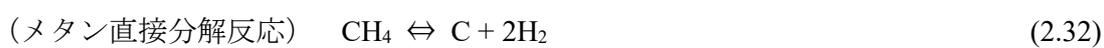
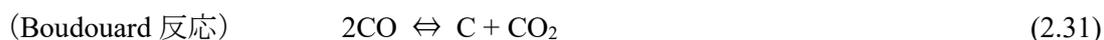
2.4.2 反応器設計に関する研究事例

改質反応は $\Delta H > 0$ の吸熱反応であり、分子数増加の反応で $\Delta S > 0$ である。そのためほとんどの改質反応の $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ は、低温では $\Delta G > 0$ であり、 T の上昇とともに $\Delta G < 0$ となる平衡温度に到達する。したがって、一般的に改質反応が生じる温度は数百°C であり、常温に対して反応速度も大きいため、多孔質材内部のガスの拡散抵抗が大きい。反応速度の観点では、燃料ガスとの接触面積を大きくとれる触媒形状が有利であるものの、吸熱反応であるため、反応熱による場の温度の低下に伴って熱供給が律速すれば反応速度も減少する^[53]。一般には、多孔質体内の有効熱伝導度は完全な結晶体よりも悪化するため、反応器内部の反応場への熱供給が律速となりがちであり、伝熱促進の検討による水素転換率の向上に関する研究が盛んである^[54-57]。

反応速度と反応熱の関係から、工業的な水蒸気改質反応器は触媒を充填した細い反応管を加熱炉内に配置して反応に必要な熱を供給する方法が一般的である。具体的には、水蒸気改質の主な装置はニッケル触媒を充填した長さ 10 m 程度の反応管が用いられる^[58, 59]。

高温雰囲気下で動作するニッケルベースの触媒では下記に示す劣化に関する 3 つの代表的な課題が挙げられる。水蒸気改質反応の反応器設計にあたっては下記の要因による触媒寿命を考慮しつつ、所望の水素生成量を達成可能な反応器が設計されている^[58-62]。

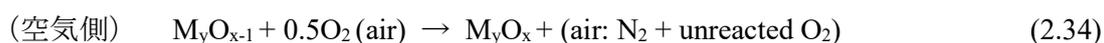
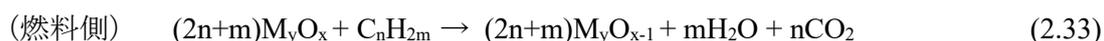
- ① 硫黄被毒：ニッケルベース触媒に対して硫黄は高い吸着性を示し、硫黄の吸着した活性サイトは反応性が著しく乏しくなる。燃料ガス中に含まれる硫黄の濃度が 0.1 ppm 程度の場合でも被毒して触媒寿命が短くなるため注意が必要である。
- ② 焼結：動作温度が高いことから、運転中にも触媒の焼結が進行する可能性があり、多孔質材の細孔構造が変化する。反応速度は多孔質材に含まれるニッケル触媒粒子の表面積により決まるため、焼結の進行とともに触媒の比表面積が減少し、反応速度も低下する。金属触媒の焼結は水蒸気分圧に依存し、ニッケルベースの触媒では吸着した水蒸気の解離により生じる OH(s) とニッケルの結合 (Ni₂-OH) が焼結を加速させると考えられている。
- ③ 炭素析出：炭素の析出は反応器内の圧力損失の増加に加えて、ニッケル触媒への被反応ガスの吸着を物理的に阻害する。式 (2.31) と (2.32) に示す炭素析出に関連する主な反応式を示す。化学反応式の化学両論係数からメタンと水蒸気モル当量比は 2.0 であるものの、水蒸気濃度が十分濃くない条件では式 (2.31) と (2.32) に示す反応により固体炭素析出するため、S/C (Steam-to-Carbon molar ratio, スチームカーボン比) を 3 以上に設定するのが望ましいとされている。



最新の水蒸気改質装置では、改質器の上段に低温の予備改質器が設けられており、上記の劣化要因による触媒寿命の延長対策が施されている^[63]。

2.5 「物質供与型」の事例1 ケミカルループ燃焼

ケミカルループ燃焼 (CLC) は有望でクリーンな燃焼プロセスとして検討されている。CLC の概略図を図 2.6 に示す。CLC は金属酸化物の酸化・還元反応を利用した発電方法であり、化石燃料を用いて金属酸化物を還元し、空気により金属酸化物を再酸化する。主な反応速度式を式 (2.33)、(2.34) に示す^[65]。酸化銅を除き還元反応は吸熱反応であり、酸化反応が発熱反応であるため、空気反応器での反応熱を用いて発電する方法が一般的である^[66]。



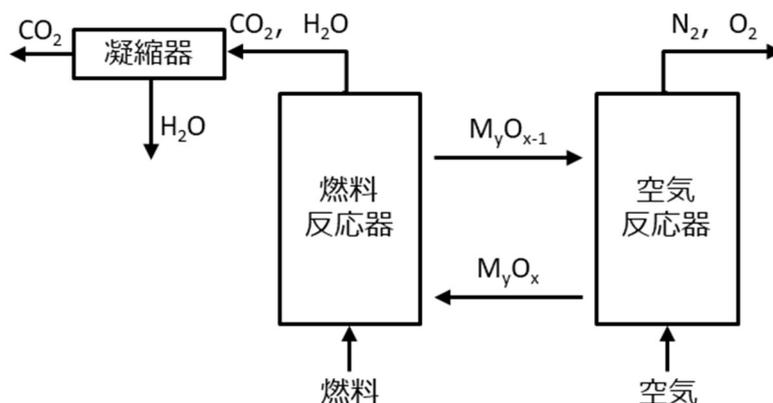


図 2.6 ケミカルループ燃焼の概略図

酸素運搬材料である金属酸化物は酸化還元反応が生じやすい遷移金属酸化物（銅，コバルト，ニッケル，鉄，マンガン等）が有力とされており，反応速度や酸素容量，機械的強度，コスト，環境面などの様々観点から最適な材料を選定する必要がある．酸素運搬材料は既に 100kW までのパイロットプラントで反応性と寿命について評価されており，妥当な性能を備えていることが明らかとなっている^[67]．下記に現在検討されているの中で代表的な 3 種類の金属酸化物の特性を記す^[65]．

- ① ニッケルベース：ニッケルは高温雰囲気での酸化還元反応の過程で凝集するため，繰り返し使用すると性能が低下する課題がある．この問題に対しては Al_2O_3 や NiAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , YSZ, TiO , SiO_2 , ZrO_2 等をバインダとして組み込むことで繰り返し性能の改善が図られている．
- ② Fe ベース：鉄は最も安価に自然界から入手可能な金属の一つであるため，天然に存在するヘマタイト (Fe_2O_3) の適用が多く研究されている．ヘマタイトが鉄まで還元される過程ではヘマタイトからマグネタイト (Fe_3O_4) に還元される過程が最も速いことが明らかにされている．ヘマタイトもニッケルと同様に酸化還元反応の過程で凝集するため，バインダの組み込みによる凝集の抑制が検討されている．
- ③ Cu ベース：銅は鉄と同様にコストが低く，反応性が高いことに加えて，酸化反応と還元反応は共に発熱反応であるため，還元反応器で追加的なエネルギー供給が不要な点である．しかしながら，融点・熱分解の温度から 600°C 程度での運用が現実的であるため，発電効率は低下する欠点がある．

2.5.1 反応機構

反応の模式図を図 2.7 に示す. 比較的低温度雰囲気での還元反応ではシグモロイド型の反応を示し, 反応初期の見かけ上の反応の生じない誘導期間が終わると急激に反応が進行する. これは反応性に富む核を起点にして放射状に反応場が拡張されるためとされており, 10 μm 以下の粒子サイズに対しては式 (2.35) に示す Avrami の式により反応率 (X_{NiO}) の模擬が可能である [68-70].

CLC サイクルは動作温度が高く反応速度が速いため, 10 μm 以上の粒子サイズでは, 細孔内の拡散が律速過程となる. 加えて, 反応の前後では粒子サイズが変化し, ガスの拡散速度に影響を及ぼす既反応層の厚みも変化する. そのため, 反応は粒子の収縮を考慮した未反応核モデルによりモデル化されている. このモデルでは一般的な未反応核モデルとは異なり, 反応の前後での粒子径の変化に起因する拡散距離の変化が組み込まれている [71, 72].

$$X_{\text{NiO}} = 1 - \exp(kt^m) \tag{2.35}$$

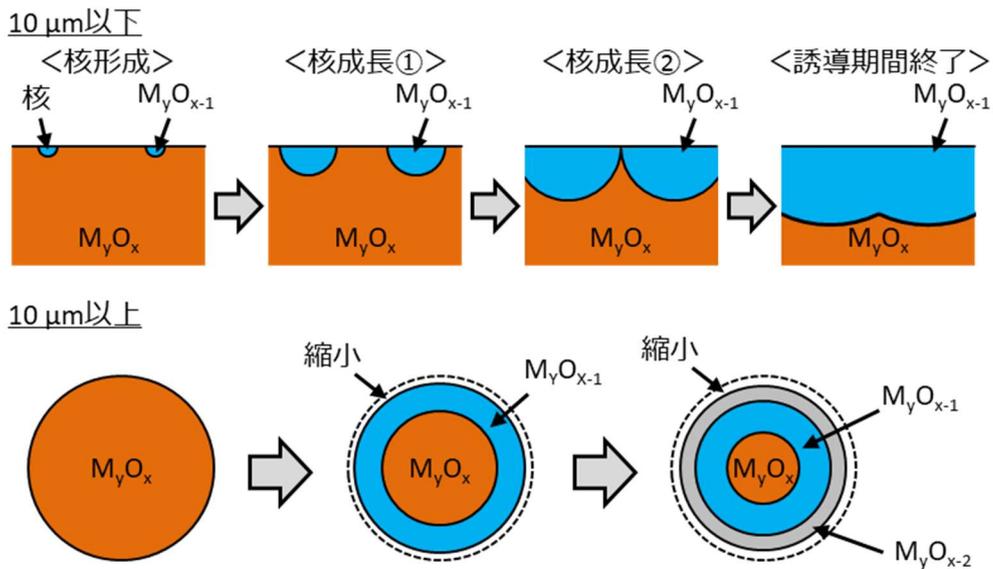


図 2.7 固体運搬材の反応の模式図

2.5.2 反応器設計に関する研究事例

CLC では空気反応器と燃料反応器の間で, 固体材料の移動が伴うため, 2つの流動層からなる反応器が最適で得られると考えられている [73]. 上記の反応特性に関する研究を基に設計された 2つの流動層からなる数十~数百 kW_{th} 級の, 延べ 11000 時間以上のパイロットスケールの試験から実証機設計に必要な反応器での反応挙動が解析されている [74]. ガス燃料を用いた CLC 反応器の試験はチャルマース工科大学やウィーン工科大学, スペインの石炭化学研究所等で実施され, 凝集の有無や燃料変換率, 反応器間のガスの

リーク、長時間運転での粒子の損失等が評価された^[75-78]。固体燃料を用いた CLC はチャルマース工科大学で $10 \text{ kW}_{\text{th}}$ の装置によって同様な項目が評価された^[79]。パイロットプラントによる CLC システムの実現可能性については検証されているため、実機設計に向けた次の課題はスケールアップである。スケールアップにあたってはシステムが巨大であるため、反応器の流体力学、反応の動力学および伝熱現象を連立した数理モデルによるアプローチによって反応器内の現象を評価し、その結果を反映した巨視的なモデルによって反応器の構造や動作条件が決定される^[80]。特に気固二相からなる反応場において、数理モデルに分類される気体と固体の流動を正確に予測可能な数値流体力学 (CFD) による解析は反応器設計において有用なツールである^[81]。解析の結果から実験のみではわかりにくい内部での現象を予測でき、改善方法についての検討が可能であるため、研究者やエンジニアは大規模な実証の前に多くの数値実験による検討が可能である。

数 MW_{th} 級以上のスケールの大きな反応器への CFD 適用は計算負荷や開発コストの問題で現段階では困難と考えられている。そのため、実際の設計では半経験的な巨視的モデルが用いられている。燃料反応器に関する検討ではパラメータスタディの結果から、温度、反応器内の反応器内の固体の量および酸素運搬体と燃料の比の感度が高いことが報告されている^[81, 82]。空気反応器では反応速度が比較的大きいため、圧力損失と酸素運搬体の気体同伴率を考慮する必要があるとされている。Peltola らは^[83]ウィーン工科大学での $120 \text{ kW}_{\text{th}}$ パイロット装置の設計^[84, 85]を基に構築した巨視的モデルを用いて、実験や CFD 等により経験的に決定された動作条件の範囲で $100 \text{ MW}_{\text{th}}$ の CLC の性能を予測した。その結果、CLC と蒸気タービンサイクルからなるシステムでは、 $540 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (170 bar) と $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (270 bar) の蒸気を生成した場合の正味のプラント効率はそれぞれ 42.8% と 44.1% となった。検討の結果から、更なる高効率化にあたっては燃料反応器に焦点を当て、固体運搬材料の輸送が効率的になるような制御等を検討する必要があるとされている。

上記のような巨大な反応器・システムにおいても、CFD 等による細かな時間と空間スケールでの解析が理想的ではある。例えば、図 2.7 のマテリアルレベルの充填層であれば、単粒子表面流れを微視的に明らかにし、サブ $\text{mm} \sim \mu\text{m}$ スケールで対流・拡散の現象を解析すればよい。しかしながら、発電システム BOP などの数十 m の巨大なシステムすべてを上記の微視的スケールで詳細に解析することは計算リソースの面で現実的ではない。そのため、図 2.8 のコンポーネントレベルの全体を軸対象などを考慮して簡略化し、計算機リソースの許容範囲の中で反応と輸送現象の本質的な特徴が失われないスケールにて模擬可能なモデルを用いることになる。同様にコンポーネントの集合体であるシステムレベルでの応答を上記のコンポーネントレベルでのモデルの組み合わせで解析することは計算機リソースの観点から現実的ではない。そのため、システムレベルでは各コンポーネントでの現象を本質的な特徴が失われないように 0 次元や逐次段

計算^[86]の等によりモデル化し、それを組み合わせたプロセスシミュレータによりシステム全体の性能が評価される。実際の反応器設計では、スケールの大きいものから小さいものへ、トップダウン的に必要要件が決定される。初めに、プロセスシミュレータによって、システムが所望の性能を満たす運転条件が探索され、システムを構成する各コンポーネントに対する入力要件、要求性能が決定される。その次に前述のコンポーネントレベル全体を模擬可能なモデルに基づく数理モデルを用いた検討により、材料レベルに対する性能の要求として見かけの反応速度や熱物性等が決定される。最後に材料レベルでは上記の要件を満たすような多孔質材が設計・開発される。プロセスシミュレーションの一つのキーコンポーネントの設計解析が本論文での対象であり、その生成消滅項には材料レベルの反応機構に基づく式が代入される。また、実際の反応器設計においてはラボスケールの反応器からスケールアップと検証を繰り返して商用プラントが設計され、スケールアップの過程では各反応器での状態を表す無次元数もオーダー単位で変化するため^[87]、スケールアップとともにモデルも更新される。

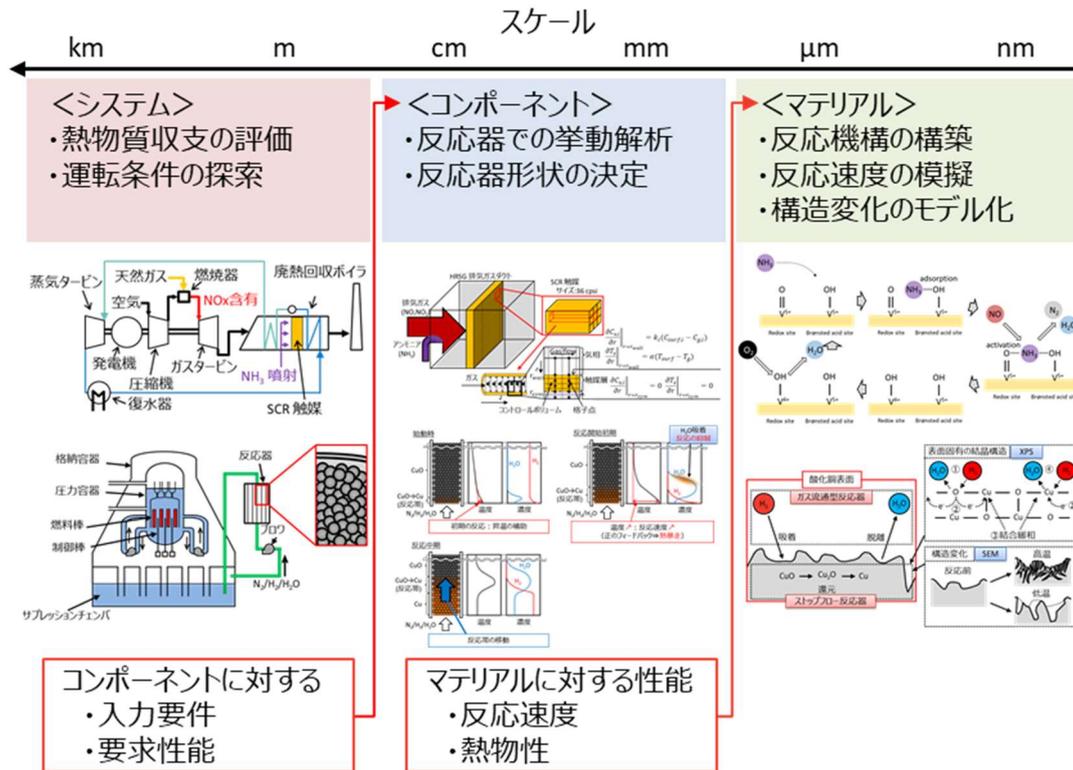


図 2.8 発電用 BOP のシステムの性能予測のための設計ツールの階層化

2.6 「物質供与型」の事例2 シビアアクシデント時の水素処理システム

原子力発電所では常時動作する BOP の他に重大事故（シビアアクシデント）時に時間の経過とともに変化する反応器を安全に停止するための機器が多く設置されている。現在稼働している多くの原子力発電所では燃料棒の被覆材にジルコニアが用いられている。福島第一原子力発電所事故のような冷却機能喪失時に高温高圧となった圧力容器内では、燃料棒被覆材のジルコニアは水蒸気と反応し、多量の水素を生成する^[88, 89]。シビアアクシデント時の水素防爆対策として、フィルタベントの他に静的触媒式水素再結合装置（PAR）や水素-窒素反応触媒等が挙げられるものの、窒素置換されている沸騰水型原子炉（BWR）では処理速度に課題がある^[30]。そのため、窒素雰囲気でも安全に水素を処理可能なシステムとして、水素と金属酸化物間での酸化・還元反応を利用したシステムと PAR の組み合わせによる水素防爆対策が検討されている。シビアアクシデント時にはジルコニアと水蒸気の反応で生じる水素の他に、水の放射性分解により酸素が発生する。格納容器が破損していない場合においても、生成された水素と酸素によって福島第一原子力発電所事故のような水素爆発が引き起こされたと考えられるため、金属酸化物を用いた水素処理システムでは格納容器内の水素を空気雰囲気での爆発限界まで安全に処理することが求められ、PAR では格納容器内の酸素を処理し、水素爆発を防止する役割を担う。金属酸化物を用いた水素処理システムの概略図を図 2.9 に示す。同システムではサブプレッションチェンバ内から水素を含むガスをブローにて吸引し、固定床充填層型反応器により水素を水蒸気に酸化して、格納容器内の水素を処理する。

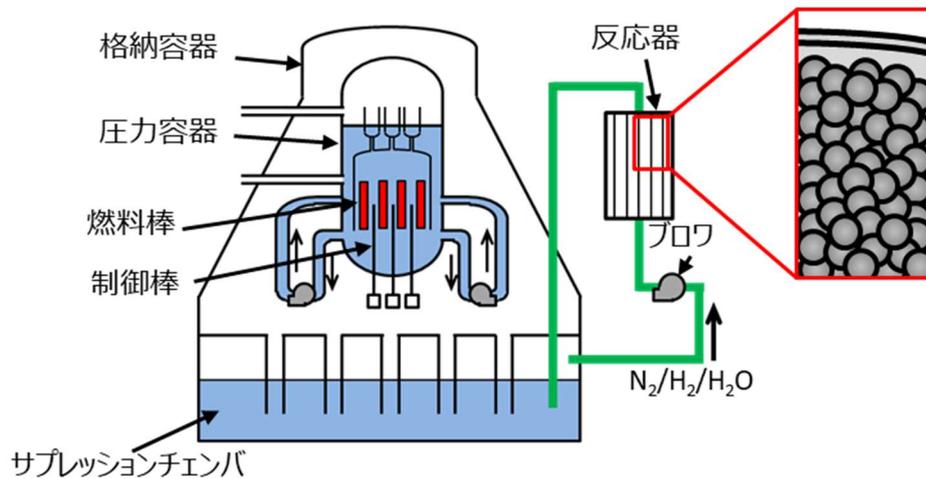


図 2.9 金属酸化物を用いた水素処理システムの概略図

2.6.1 反応機構

金属酸化物は常温で安定的（酸素の脱離がない）であり、十分な反応速度を有する材料が求められている。粉末試料での反応速度測定の結果から、比較的低温（200 °C）から反応が生じ、反応速度の大きい酸化銅が有力とされている^[90]。酸化銅による水素酸化反応では 250 °C 以下の温度で数十分間にかけて反応の生じない誘導期間が報告されている^[91]。誘導期間の原因は反応前後での酸化銅多孔質体の構造変化や表面固有の結晶構造などが原因とされているものの、酸化銅と水素の反応では誘導期間に関する反応のメカニズムが十分に解明されていない^[92]。また、水素雰囲気下で酸化銅は反応中間体として亜酸化銅（Cu₂O）を経て還元されることや水蒸気雰囲気下では酸化反応が抑制される^[93-95]。反応器の設計においては反応器の幾何学形状や充填する酸化銅粒子の形状等を決定する必要があるものの、性能予測のために上記の誘導期間や水蒸気による反応抑制効果のメカニズムを明らかにする必要がある。

2.6.2 反応器設計に関する研究事例

酸化銅による水素酸化反応は 93 kJ/mol の反応熱を伴う発熱反応であり、充填層反応器内では酸化反応の反応熱により反応が加速される現象が非定常的に進行する^[96]。反応器内で予想される現象を図 2.10 にまとめた。冷間始動の初期において反応熱は自立的に運転が可能となる温度まで反応器を昇温する役割を担う。自立的に反応が生じる温度に達した後でも自身の反応熱により反応器内の温度はさらに上昇するため、反応がさらに加速され、Arrhenius 則に従って反応速度が大きくなる高温域では熱暴走の可能性がある。一方、反応によって生成された水蒸気は反応器下流で酸化銅表面に吸着し、反応抑制効果を及ぼす。時間の経過とともに反応帯は水蒸気の吸着した反応器下流へと移動し、吸着した水蒸気量と雰囲気ガス温度や水素・水蒸気の濃度のバランスによって反応速度が決定される。以上の反応挙動の予測から、反応は反応熱による反応を加速する効果と生成物である水蒸気によって反応を抑制する効果を引き起こす。そのため、反応熱による熱暴走を回避しつつも格納容器内の水素濃度を爆発限界以下に抑制可能な性能を持つような反応器の設計には各温度での水素・水蒸気雰囲気下の反応特性を正確に測定する必要がある。

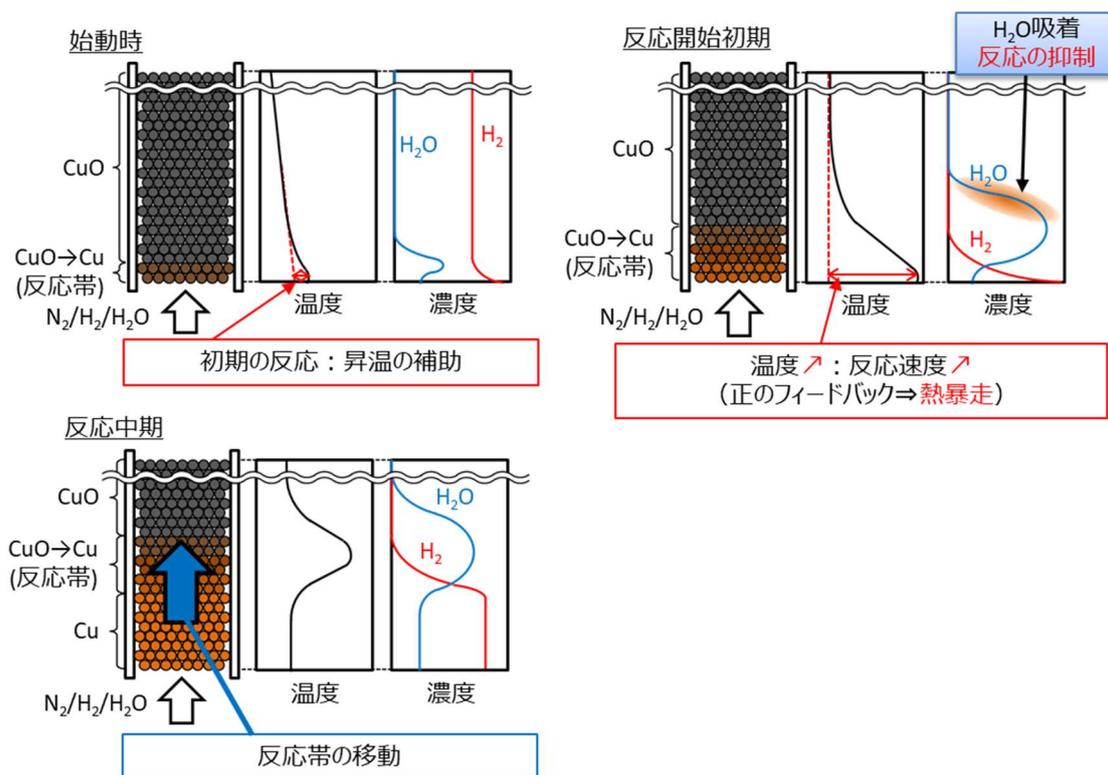


図 2.10 固定床充填層型反応器での反応予想

2.7 反応器設計の一般化

上記の研究動向から反応器設計の方法論を図 2.11 に整理した。同図にまとめた反応器の方法論は、化学工学についての教科書^[1,2,97]や Peschel らによってまとめられた反応器設計についての方法論^[98]とも整合している。各設計のプロセスにおける詳細を下記にまとめる。

ステップ① システム設計：

初めに考案されたシステムにおいて反応器で求められる仕様を決定するために、反応器を含むシステムの物理的または経済的な成立要件について検討される。その後、反応器での必要要件が整理され、被反応物の特性から反応器の種類が決定される。

ステップ② 反応器のモデル化：

研究開発の過程で CFD 等により詳細な流れ場が研究されることはあるものの、反応器内の熱・物質輸送は式 (2.36) に示す対流・拡散による偏微分方程式によって記述可能である。一般的には質量保存式、運動量保存式および状態方程式により流れ場が仮決定され、エネルギー保存式および化学種保存式により場の温度や組成分布が求められる。局所場の温度や組成は流れ場を決定づける物性値にも影響するため、上記の保存式の繰り返し計算により得られる収束解が現象の状態を最も近似的に表す。

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \text{div}(\rho\mathbf{u}\phi) = \text{div}(\Gamma\text{grad}\phi) + S \quad (2.36)$$

ステップ③ Γ の測定：

被輸送物理量の勾配に対するフラックスを表す係数である Γ （粘性係数，拡散係数，熱伝導率）を実験により測定する．粘性係数は容器に挿入した回転子のトルクや毛細管の通過速度から算出でき，熱伝導率は物体を加熱したときの熱流や温度変化より算出できる．拡散係数は水銀圧入法やガス吸着法等により測定した細孔構造より，多孔質内での拡散係数を予測する方法が一般的である．

ステップ④ 反応器内の反応のモデル化：

化学反応は場の温度に影響を及ぼし，その影響は流れ場に波及するため，反応器内での現象の解明にあたっては化学反応に相当する生成/消滅項（ S ）が重要であり，モデルの高精度化には反応速度の定量的な測定と化学反応に基づくモデル化が必須である．特に気固反応では，見かけの反応速度に固体多孔質内での拡散が影響するため，拡散の影響を考慮した化学反応の整理が必要とされており，反応器の設計の前段階として化学反応と細孔内の拡散を切り分けたモデル式が開発される．

ステップ⑤ 応答予測モデルの構築：

反応器の設計にあたっては，反応器および固体充填物の幾何学形状や動作温度などを決定する必要がある．反応器の性能に対する感度の大きなパラメータを探索する必要がある．そのため，設計者は設計の前準備として上記の反応モデルを組み込んだ応答予測モデルを構築し，実験によりモデルの妥当性を検証する必要がある．また，本章で記述した CLC のような大規模な反応器においてはスケールアップによる反応器内の物理現象の律速過程の評価のために，実験と応答予測モデルの構築をラボスケール等の比較的規模の小さいものから実証・商業スケールまで数段階に分けて実施する．

ステップ⑥ 定格条件下での最適化：

実験により検証された応答予測モデルによって，反応器の性能を決定づけるパラメータが感度解析より明らかとなった後に，パラメータスタディにより反応器の幾何学形状や動作条件が決定される．このとき，定格状態での設計が主目的なため，過渡的な反応の挙動は考慮されないことが多い

ステップ⑦ 制御の検討：

主たる運転条件である定格での動作条件が決定された後に，必要に応じて部分負荷時の運転方法や制御方法等が検討される．

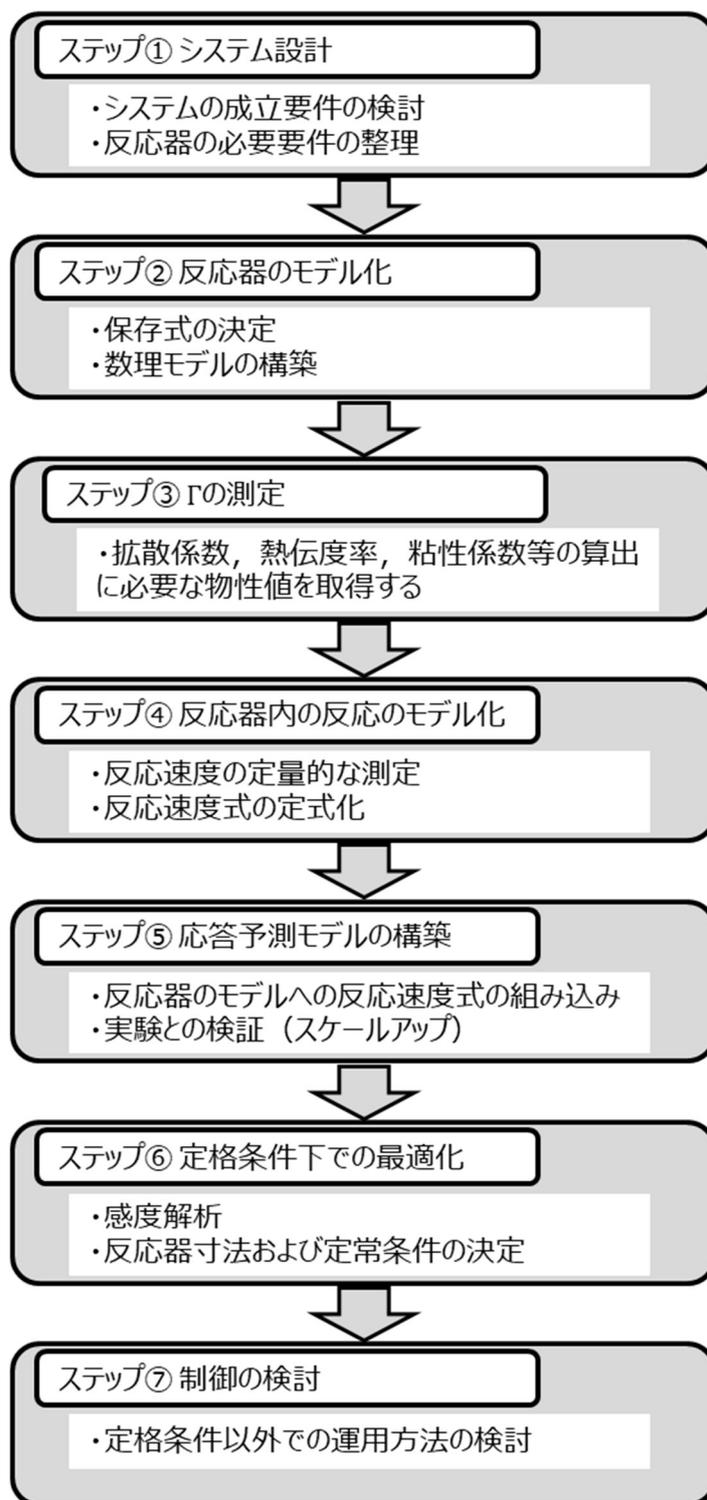


図 2.11 反応器設計の流れ

上記の従来の方法論を非定常的な反応器に適用する場合の問題点について検討する。従来の反応器設計の方法論を非定常条件下で動作する反応器へ適用するにあたっての主たる問題点は反応器の形状を決定するときに部分負荷条件での動作や負荷変動時の過渡的な挙動を考慮していない点である。反応器を定格状態で効率が良くなるように設計する場合、大抵は狭い範囲でのみ最も効率が良くなるため、部分負荷条件では必ず性能は低下する。また、負荷変動時の過渡的な挙動により反応器の性能が著しく低下する可能性も秘めている。したがって、非定常状態で動作する反応器の設計にあたってはステップ⑥の定格条件下での最適化とステップ⑦の制御の検討を同時に実施する必要がある。具体的には、非定常条件下では、吸着反応による反応の過渡的な挙動がみられることが多いため、過渡的な挙動に起因した反応器の性能低下を避けられるような反応器の形状や制御方法を決定しなければならない。そのためには、反応器内での濃度や吸着量の分布を予測し、反応器内の吸着量や固体表面の状態をコントロールする必要があり、ステップ④の反応器内の反応のモデル化の段階で吸着量や固体表面の状態を組み込んだ反応のモデル化が必要である。上記の問題点を踏まえ、本研究では「反応場提供型」で反応の前後で多孔質体の変化のない天然ガス焼きコンバインドサイクル用脱硝触媒と「物質供与型」で反応の前後で多孔質体が不可逆的に変化する原子力発電所シビアアクシデント時の水素処理システムを事例に実用設計を実施し、分単位で反応器の動作雰囲気に変化する発電システム BOP において、反応の制御による反応器設計手法の確立を目指す。また、非定常条件特有の過渡的な反応特性に注目し、過渡的な反応の制御及び制御可能な範囲を探索する。

2.8 まとめ

本章では発電システム BOP の研究・開発動向をまとめ、定常条件下で動作する反応器の設計方法について以下の通りまとめた、

- ① 発電用 BOP のシステムの設計ツールをシステム、コンポーネント、マテリアルに階層分けすると、本論文で対象とするコンポーネントの設計要件はシステムレベルのプロセスシミュレータなどの結果から与えられ、コンポーネントでは対流・拡散の輸送方程式群で表される数理モデルの生成・消滅項においてマテリアルレベルの反応機構に基づく数式が代入されるべきである。
- ② 多孔質材表面での反応は、局所的な温度や濃度を変化させ、その変化は支配方程式中の物性を介して流れ場へも波及するため、反応器内の輸送現象を考える上では多孔質材表面での反応を精緻にモデル化する必要がある。
- ③ 反応器の設計を①~⑦の7ステップで構成し、動作環境が分単位で変動する発電システム BOP における反応の過渡的な応答による反応器の性能低下抑制のためには、ステップ⑥の定格条件下での最適化とステップ⑦の制御の検討を同時に実施する必要がある。

2章の主な記号

X_{NiO}	反応率[-]
k	速度定数[1/s]
t	時間[s]
m	指数[-]
S	生成項
u	流速[m/s]
Γ	従属変数に関する拡散係数[m ² /s]
ρ	密度[kg/m ³]
ϕ	従属変数

2.9 参考文献

- [1] 富永博夫, 玉置正和, 化学反応と反応器設計 (1996), pp.1–16, 丸善.
- [2] 大竹伝雄, 化学工学III 第2版 (1978), pp.1–9, 岩波書店.
- [3] Patankar S. V.原著, 水谷幸夫, 香月正司訳, コンピュータによる流れと数値解析 (1985), pp.1–142, 森北出版.
- [4] Versteeg, H.K., Malalasekera, W. 原著, 松下洋介, 齋藤泰洋, 青木秀之, 三浦隆利訳, 数値流体力学[第2版] (2011), pp.1–231, 森北出版.
- [5] 原田義也, 量子化学 上巻 (2007), pp.1–95, 裳華房.
- [6] 神山新一, 佐藤明, 分子動力学シミュレーション (1997), pp.1–95, 朝倉書店.
- [7] 杉山幸男, 固体反応, 化学工学, 第30巻, 第2号 (1996), pp.91–96.
- [8] He, H., Wang, Y., Ma, Q., Ma, J., Chu, B., Ji, D., Tang, G., Liu, C., Zhang H., and Hao, J., Mineral dust and NO_x promote the conversion of SO₂ to sulfate in heavy pollution days, Scientific Reports, Vol.4, No.4172 (2014), pp.1–6.
- [9] Finlayson-Pitts, B. J., Reaction of NO₂ with NaCl and atmospheric implications of NOCI formation. Nature, Vol. 306(1983), pp.676–677.
- [10] 野口嘉一, 火力発電所におけるNO_x低減技術, 燃料協会誌, 第69巻, 第2号 (1990), pp.84–91.
- [11] 一般財団法人 日本自動車研究所, 自動車排出ガス対策関係のガイドライン(2014), pp.1–14, 環境省.
- [12] Forzatti, P., Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis, Applied Catalysis A: General, Vol.222, Issues 1–2 (2001), pp.221–236.
- [13] 柳原茂, 自動車の排気窒素酸化物対策技術, 環境技術, 2巻, 2号 (1973), pp.36–43.
- [14] 鈴木央一, 最新ガソリンおよびディーゼル乗用車における排出ガス挙動の比較解析, 交通安全環境研究所 フォーラム平成16年度, No.11.
- [15] Nova, I., Bounechada, D., Maestri, R., and Tronconi, E., Influence of the substrate properties

- on the performances of NH₃-SCR monolithic catalysts for the aftertreatment of diesel exhaust: An experimental and modeling study, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.50, Issue 1 (2011), pp.299–309.
- [16] Koebel, M., Madia, G., Raimondi, F., and Wokaun, A., Enhanced Reoxidation of Vanadia by NO₂ in the Fast SCR Reaction, *Journal of Catalysis*, Vol.209, Issue 1 (2002), pp.159–165.
- [17] Topsoe, N. Y., Topsoe, H. and Dumesic, J.A., Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitric-Oxide by Ammonia: I. Combined Temperature-Programmed in-Situ FTIR and On-line Mass-Spectroscopy Studies, *Journal of Catalysis*, Vol.151, Issue 1 (1995), pp.226–240.
- [18] Topsoe, N. Y., Dumesic, J. A. and Topsoe, H., Vanadia-Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric-Oxide by Ammonia: I.I. Studies of Active Sites and Formulation of Catalytic Cycles *Journal of Catalysis*, Vol.151, Issue 1 (1995), pp.241–252.
- [19] Qiao, Y., Miao, C., Yue, Y., Xie, Z., Yang, W., Hua, W. and Gao, Z., Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as new catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.119 (2009), pp.150–157.
- [20] Kamata, H., Takahashi, K., Odenbrandy, C. U. I., Kinetics of the Selective Reduction of NO with NH₃ over a V₂O₅(WO₃)/TiO₂ Commercial SCR Catalyst, *Journal of Catalyst*, Vol.185 (1999), pp.106–113.
- [21] Nova, I. and Tronconi, E. ed. *Urea-SCR Technology for deNO_x After Treatment of Diesel Exhausts*(2014), pp.65–148, Springer.
- [22] Alemany, L. J., Lietti, L., Ferlazzo, N., Forzatti, P., Busca, G., Giamello, E. and Bregani, F., Reactivity and Physicochemical Characterization of V₂O₅-WO₃/TiO₂ De-NO_x Catalysts, *Journal of Catalysis*, Vol.155, Issue 1 (1995), pp.117–130.
- [23] Forzatti, P., Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis, *Applied Catalysis A: General*, Vol.222, Issues 1–2 (2001), pp.221–236.
- [24] 御園生誠, ディーゼル車の排気浄化触媒と表面技術, *表面技術*, 48 巻, 6 号 (1997), pp.588–591.
- [25] Willems, F., and Cloudt, R., Experimental Demonstration of a New Model-Based SCR Control Strategy for Cleaner Heavy-Duty Diesel Engines, *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, Vol.19, Issue 5 (2011), pp.1305–1313.
- [26] Chiang, C. -J., Kuo, C. -L., Huang, C. -C. and Lee, J. -Y., Model predictive control of SCR aftertreatment system, *Proceedings of 2010 5th IEEE Conference on Industrial Electronics and Applications* (2010), pp.2058–2063.
- [27] Zhang, H., Wang, J. and Wang, Y. -Y., Application of NMPC on Optimization of Ammonia Coverage Ratio References in Two-Can Diesel SCR Systems, *Proceedings of 2014 American Control Conference* (2014), pp.220–225.

- [28] Shah, S., Abrol, S., Balram, S. and Barve, J., Optimal Ammonia Injection for Emissions Control in Power Plants, IFAC-PapersOnLine, Vol.48, Issue 30 (2015), pp.379–384.
- [29] 東京都環境局, 大気汚染・悪臭関係基準集 (2021), pp.56–77, 東京都環境局.
- [30] 日野竜太郎, 竹上弘彰, 山崎幸恵, 小川徹編, 原子力における水素安全対策高度化ハンドブック (第1版) (2017), pp.218–247, 日本原子力研究開発機構.
- [31] Meynet, N., Bentaïb, A. and Giovangigli, V., Impact of oxygen starvation on operation and potential gas-phase ignition of passive auto-catalytic recombiners, Combustion and Flame, Vol.161, Issue 8 (2014), pp.2192–2202.
- [32] 榎本啓士, 金亨晩, 加藤秀輝, 河野通方, 白金触媒を用いた水素-酸素系の表面反応に関する研究, 日本エネルギー学会誌, 74 巻, 12 号 (1995), pp.1046–1051.
- [33] Deutschmann, O., Maier, L. I., Riedel, U., Stroemman, A. H. and Dibble, R. W., Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum, Catalysis Today, Vol.59, Issues 1–2 (2000), pp.141–150.
- [34] Li, J., Zhao, Z., Kazakov, ., Chaos, M., Dryer, F. L., James J. S. Jr., A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH combustion, International Journal of Chemical Kinetics, Vol.39, Issue 3 (2007), pp.109–136.
- [35] Appel, C., Mantzaras, J., Schaeren, R., Bombach, R., Inauen, A., Kaeppli, B., Hemmerling, B. and Stampanoni, A., An experimental and numerical investigation of homogeneous ignition in catalytically stabilized combustion of hydrogen/air mixtures over platinum, Combustion and Flame, Vol.128, Issue 4 (2002), pp.340–368.
- [36] Ghermay, Y., Mantzaras, J. and Bombach, R., Effects of hydrogen preconversion on the homogeneous ignition of fuel-lean H₂/O₂/N₂/CO₂ mixtures over platinum at moderate pressures, Combustion and Flame Vol.157, Issue 10 (2010), pp.1942–1958.
- [37] Ghermay, Y., Mantzaras, J., Bombach, R. and Boulouchos, K., Homogeneous combustion of fuel-lean H₂/O₂/N₂ mixtures over platinum at elevated pressures and preheats, Combustion and Flame Vol.158, Issue 8 (2011), pp.1491–1506.
- [38] Rinnemo, M., Deutschmann, O., Behrendt, F. and Kasemo, B., Experimental and numerical investigation of the catalytic ignition of mixtures of hydrogen and oxygen on platinum, Combustion and Flame, Vol.111, Issue 4(1997), pp.312–326.
- [39] Schwarz, M., Hache, G., Hardt, P. von der, PHEBUS FP: a severe accident research programme for current and advanced light water reactors, Nuclear Engineering and Design, Vol.187, Issue 1 (1999), pp.47–69.
- [40] Braillard, O., Guieu, S., Hosler, J. and Sliter, G., Tests of Passive Catalytic Recombiners (PARS) for combustible gas control in nuclear power plants, Proceedings of ARS '97: American Nuclear Society international meeting on advanced reactors safety, Paper No. 98:000398 (1997).

- [41] Paladino, D., Andreani, M., Zboray, R. and Dreier, J., Toward a CFD-grade database addressing LWR containment phenomena, *Nuclear Engineering and Design*, Vol.253 (2012), pp.331–342.
- [42] Jiménez, M. A., Martín-Valdepeñas, J. M., Martín-Fuertes, F. and Fernández, J. A., A detailed chemistry model for transient hydrogen and carbon monoxide catalytic recombination on parallel flat Pt surfaces implemented in an integral code, *Nuclear Engineering and Design*, Vol.237, Issue 5 (2007), pp.460–472.
- [43] Reinecke, E.-A., Bentaib, A., Kelm S., Jahn, W., Meynet, N. and Caroli, C., Open issues in the applicability of recombiner experiments and modelling to reactor simulations, *Progress in Nuclear Energy*, Vol.52, Issue 1 (2010), pp.136–147.
- [44] Bachellerie, E., Arnould, F., Auglaire, M., Boeck, B. de, Braillard, O., Eckardt, B., Ferroni, F. and Moffett, R., Generic approach for designing and implementing a passive autocatalytic recombiner PAR-system in nuclear power plant containments, *Nuclear Engineering and Design*, Vol.221, Issues 1–3 (2003), pp.151–165.
- [45] Leyse, M. and Paine, C., Preventing Hydrogen Explosions at Indian Point Nuclear Plant: Fact versus Industry Spin, NRDC ISSUE BRIEF, IB. 13-01-F, pp.1–9.
- [46] Reinecke, E. -A. Tragsdorf, I. M. and Gierling, K., Studies on innovative hydrogen recombiners as safety devices in the containments of light water reactors, *Nuclear Engineering and Design*, Vol.230, Issues 1–3 (2004), pp.49–59.
- [47] Reinecke, E. -A. Kelm, S., Jahn, W., Jäkel, C. and Allelein, H. -J. Simulation of the efficiency of hydrogen recombiners as safety devices, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.38, Issue 19 (2013), pp.49–59.
- [48] Simon, B., Reinecke, E. -A., Kubelt, C. and Allelein, H. -J. Start-up behaviour of a passive auto-catalytic recombiner under counter flow conditions: Results of a first orienting experimental study, *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 278 (2014), pp.317–322.
- [49] Kelm, S., Jahn, W., Reinecke, E.-A., Baggemann, J. and Allelein, H.-J., CFD Simulation of Passive Auto-Catalytic Recombiner Operational Behaviour, *Proceedings of the 17th International Conference on Nuclear Engineering*, Paper No. ICONE17-75831.
- [50] LeValley T. L., Richard A. R. and Fan, M. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.39, Issue 30 (2014), pp.16983–17000.
- [51] Farooqi, A. S., Yusuf, M., Mohd Zabidi N., A., Saidur, R., Sanauallah, K., Farooqi, A. S., Khan A. and Abdullah, B., A comprehensive review on improving the production of rich-hydrogen via combined steam and CO₂ reforming of methane over Ni-based catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.46, Issue 60 (2021), pp.31024–31040.
- [52] Maier, L., Schädel, B., Delgado, K. H., Tischer, S. and Deutschmann, O., Steam Reforming

- of Methane Over Nickel: Development of a Multi-Step Surface Reaction Mechanism, Topics in Catalysis, Vol.54 (2011), pp.845–858.
- [53] 松久敏雄, 水蒸気改質反応用触媒の最近の進歩, 化学工学会第 38 回秋季大会 (2006), Paper No. Q220.
- [54] 武田哲明, 一宮浩市, 山内大樹, 高空隙率多孔性材料を用いた水蒸気改質器の伝熱流動特性 : (II)水蒸気改質器への適用(OS-7&8 対流による熱伝達特性制御 II), 熱工学コンファレンス講演論文集 (2005), Paper No. A221.
- [55] Pret, M. G., Ferrero, D., Lanzini, A., and Santarelli, M., Thermal design, modeling and validation of a steam-reforming reactor for fuel cell applications, Chemical Engineering Research and Design, Vol.104 (2015), pp.503–512.
- [56] Chen, W.-H., Lu, C.-Y., Tran, K.-Q., Lin, Y.L. and Naqvi, S. R., A new design of catalytic tube reactor for hydrogen production from ethanol steam reforming, Fuel, Vol.281 (2020), Paper No.118746.
- [57] Perng, S.-W., Horng, R.-F. and Ku, H.-W. Numerical predictions of design and operating parameters of reformer on the fuel conversion and CO production for the steam reforming of methanol, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.38, Issue 2 (2013), pp.840–852.
- [58] Sehested, J., Four challenges for nickel steam-reforming catalysts, Catalysis Today, Vol.111, Issues 1–2 (2006), pp.103–110.
- [59] 宮杉武, 小坂伸一, 向井潔久, 鈴木昭, 熱交換器型水蒸気改質器の装置特性, 石油学会誌, 25 巻, 4 号 (1982), pp.260–268.
- [60] 沼口徹, 平野敦史, 庄司一夫, 吉田郷弘, メタン水蒸気改質触媒の活性および炭素析出性の評価, 石油学会誌, 39 巻, 3 号 (1982), pp.203–210.
- [61] 中垣隆雄, 山田正彦, 平田東彦, 大橋幸夫, 天然ガス改質型化学再生ガスタービンの要素研究 : 第 1 報, 化学再生ガスタービンのシステム特性と改質器の設計(熱工学, 内燃機関, 動力など), 日本機械学会論文集 B 編, 69 巻, 687 号 (2003), pp.2545–2552.
- [62] Sehested, J., Gelten, J. A. P., Remediakis, I. N., Bengaard, H. and Nørskov, J. K., Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures, Journal of Catalysis, Vol.223, Issue 2 (2004), pp.432–443.
- [63] Sehested, J., Sintering of nickel steam-reforming catalysts, Journal of Catalysis, Vol.217, Issues 2 (2006), pp.417–426.
- [64] Hossain, M. M. and Lasa, H. I. de, Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations—a review, Chemical Engineering Science, Vol.63, Issue 18, pp.4433–4451.
- [65] Brandvoll, Ø. and Bolland, O., CO₂ Capture Using Chemical Looping Combustion in a Natural Gas Fired Power Cycle, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol.126, Issue 2 (2004), pp.316–321.
- [66] Lyngfelt, A., Chemical Looping Combustion: Status and Development Challenges, Energy

- & Fuels vol.34, No.8 (2020), pp.9077–9093.
- [67] Manukyan, K. V., Avetisyan, A. G., Shuck, C. E., Chatilyan, H. A., Rouvimov, S., Kharatyan, S. L., and Mukasyan, A. S., Nickel Oxide Reduction by Hydrogen: Kinetics and Structural Transformations, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.119, Issue 28 (2015), pp.16131–16138.
- [68] Avrami, M., Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.9, Issue 2 (1941), pp.177–184.
- [69] Richardson, J. T., Scates, R. and Twigg, M. V., X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen, *Applied Catalysis A: General* Vol.246, Issue 1 (2003), pp.137–150.
- [70] Homma, S., Ogata, S., Koga, J. and Matsumoto, S., Gas–solid reaction model for a shrinking spherical particle with unreacted shrinking core, *Chemical Engineering Science*, Vol.60, Issue 18 (2005), pp.4971–4980.
- [71] Alalwan, H. A. and Alminshid, A. H., CO₂ capturing methods: Chemical looping combustion (CLC) as a promising technique, *Science of The Total Environment*, Vol.788 (2021), Paper No.147850, pp.1–15.
- [72] Fang, H., Haibin, L. and Zengli, Z., Advancements in Development of Chemical-Looping Combustion: A Review, *International Journal of Chemical Engineering*, vol.2009 (2009), Paper ID 710515, pp.1–16.
- [73] Lyngfelt, A., Brink, A., Langørgen, Ø., Mattisson, T., Rydén, M. and Linderholm, C., 11,000 h of chemical-looping combustion operation—Where are we and where do we want to go?, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol.88 (2019), pp.38–56.
- [74] Lyngfelt, A., Leckner, B. and Mattisson, T., A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion, *Chemical Engineering Science*, Vol.56, Issue 10 (2001), pp.3101–3113.
- [75] Kronberger, B., Lyngfelt, A., Löffler, G. and Hofbauer, H., Design and Fluid Dynamic Analysis of a Bench-Scale Combustion System with CO₂ Separation–Chemical-Looping Combustion, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.44, No.3 (2005), pp.546–556.
- [76] Linderholm, C., Abad, A., Mattisson and T., Lyngfelt, A., 160 h of chemical-looping combustion in a 10 kW reactor system with a NiO-based oxygen carrier, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol.2, Issue 4 (2008), pp.520–530.
- [77] Adánez, J., Gayán, P., Celaya, J., Diego, L. F. de, García-Labiano, F. and Abad, A., Chemical Looping Combustion in a 10 kW_{th} Prototype Using a CuO/Al₂O₃ Oxygen Carrier: Effect of Operating Conditions on Methane Combustion, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.45, No.17 (2006), pp.6075–6080.
- [78] Berguerand, N. and Lyngfelt, A., Design and operation of a 10 kW_{th} chemical-looping

- combustor for solid fuels – Testing with South African coal, *Fuel*, Vol.87, Issue 12 (2008), pp.2713–2726.
- [79] Adánez, J. and Abad, A., Chemical-looping combustion: Status and research needs, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol.37, Issue 4 (2019), pp.4303–4317.
- [80] Shao, Y., Agarwal, R. K., Wang, X. and Jin, B., Review of Computational Fluid Dynamics Studies on Chemical Looping Combustion, *Journal of Energy Resources Technology*, Vol.143, Issue 8 (2021), Paper No.080802, pp.1–15.
- [81] Abad, A., Gayán, P., Diego, L. F.de, García-Labiano, F. and Adánez, J., Fuel reactor modelling in chemical-looping combustion of coal: 1. model formulation, *Chemical Engineering Science*, Vol.87 (2013), pp.277–293.
- [82] García-Labiano, F., Diego, L. F. de, Gayán, P., Abad, A. and Adánez, J., Fuel reactor modelling in chemical-looping combustion of coal: 2—simulation and optimization, *Chemical Engineering Science* Vol.87 (2013), pp.173–182.
- [83] Peltola, P., Ritvanen, J., Tynjälä, T. and Hyppänen, T., Model-based evaluation of a chemical looping combustion plant for energy generation at a pre-commercial scale of 100 MW_{th}, *Energy Conversion and Management*, Vol.76 (2013), pp.323–331.
- [84] Pröll, T., Kolbitsch, P., Bolhàr-Nordenkamp, J. and Hofbauer, H., A novel dual circulating fluidized bed system for chemical looping processes, *AIChE Journal* Vol.55, Issue 12 (2009), pp. 3255–3266.
- [85] Kolbitsch, P., Pröll, T., Bolhar-Nordenkamp, J. and Hofbauer, H., Design of a Chemical Looping Combustor using a Dual Circulating Fluidized Bed (DCFB) Reactor System, *Chemical Engineering & Technology*, Vol.32, Issue 3 (2009), pp. 398–403.
- [86] 佐山隼敏, 清水健吾, 戸沢洋一, 亀山嘉正, 鈴木和彦, 逐次段計算法を用いた多成分蒸留塔の実行可能解の探索法, *化学工学論文集*, 18 卷, 2 号 (1992), pp. 152–158.
- [87] 福原長寿, 触媒反応プロセスのスケールアップ: 気固系リアクターを例に, *化学工学*, 85 卷, 5 号 (2021), pp. 271–274.
- [88] Yanez, J., Kuznetsov, M. and Souto-Iglesias, A., An analysis of the hydrogen explosion in the Fukushima-Daiichi accident, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.40, issue 26 (2015), pp.8261–8280.
- [89] 成合英, 福島第一原子力発電所事故について, *RADIOISOTOPES*, 61 卷, 4 号 (2012), pp.193–207.
- [90] 山田昂, 柳生基茂, 岡村雅人, 吉井敏浩, 岩城智香子, 橋高大悟, 田邊雅士, シビアアクシデント時の水素処理システムの開発(4)反応剤の水素処理速度の検討, 日本原子力学会 春の年会, Paper No.1113.
- [91] Kim, J. Y., Rodriguez, J. A., Hanson, J. C., Frenkel, A. I. and Lee, P. L., Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides, *Journal*

- of the American Chemical Society, Vol.125, No.35 (2003), pp.10684–10692.
- [92] Maimaiti, Y., Nolana, M. and Elliott, S. D., Reduction mechanisms of the CuO(111) surface through surface oxygen vacancy formation and hydrogen adsorption, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.16, Issue 7 (2014), pp.3036–3046.
- [93] Ahmad, F., Agusta, M. K., Maezono, R. and Dipojono, H. K., DFT + U study of H₂O adsorption and dissociation on stoichiometric and nonstoichiometric CuO(111) surfaces, *Journal of Physics : Condensed Matter*, Vol.32, No.4 (2019), pp.1–11.
- [94] 千田信, 只木槇力, 前田四郎, 水素ガスによる酸化第一銅の還元反応について, *化学工学*, 35 卷, 4 号 (1971), pp.449–454.
- [95] Yamada, A., Yagyū, M., Iwaki, C., Sugita, T., Haruguchi, Y. and Tanabe, M., Development of hydrogen treatment system in severe accident: part 4 — study of fission products and steam effect on hydrogen treatment characteristics, *Proceedings of the 26th International Conference on Nuclear Engineering* (2015), Paper No. ICONE26–81759.
- [96] Davis, J. R. ed., *Copper and Copper Alloys* (2001), pp.222–242, ASM International.
- [97] 橋諸健治編, *工業反応装置—選定・設計・事例—* (1984), pp.1–96, 培風館.
- [98] Peschel, A., Freund, H. and Sundmacher, K., Methodology for the Design of Optimal Chemical Reactors Based on the Concept of Elementary Process Functions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.49, No.21 (2010), pp.10535–10548.

第3章

脱硝反応のモデル化

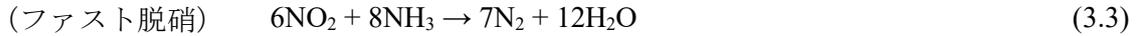
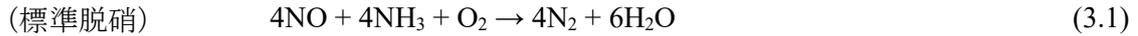
3.1 はじめに

発電システム BOP の反応の前後で多孔質材の構造が変化しない「反応場提供型」の例として、NGCC (Natural Gas-fired Combined Cycle, 天然ガス焼きコンバインドサイクル) 用脱硝触媒を取り上げ、その設計に向けて多孔質材表面での反応を精緻にモデル化する必要がある。NGCC では再生可能エネルギー大量導入時に、系統の調整力としての役割が期待されており、運転モードの変化が予想される。運転モードの変化に伴い、NGCC 用脱硝触媒へ供給される排気ガス中の窒素酸化物の組成 (NO_2/NO_x 比) や温度、流量も分単位で変動変化するため、脱硝システムの設計について見直しが必要になる可能性がある。第3章では、NGCC 用脱硝触媒の設計に必要な SCR 触媒表面での反応速度を実験により定量的に測定し、数理モデルを用いた補完的な計算によってモデル化する。

3.2 再生可能エネルギー大量導入時の排気ガス組成の変化

現在稼働している最新鋭の NGCC では第1段階のタービン入口温度が 1600°C 級に達しており、低発熱量ベースの発電効率はガスタービン単体で 41%、コンバインドサイクル発電所で 61.5%以上である^[1-3]。発電効率をさらに向上させ、燃料消費量と CO_2 排出量を削減するために、 1700°C クラスの NGCC が現在開発されている^[4]。NGCC は発電効率が高く、化石燃料による火力発電の中で最も温室効果ガスの排出量が少ないため、環境影響が小さい。燃料である天然ガスは決して安価ではないが、地政学的リスクが低いため、安定供給の面で優れる。したがって、3E のうち2つの E を満足することから、現在は日本の年間電力供給量の 40%以上を占めている^[5]。また、NGCC は負荷追従速度が他の発電方法よりも速いため、機動力のある系統安定化の調整力として重要な役割を果たす。

NGCC 排気ガス中に含まれる NO_x はハニカム形状の SCR 触媒により処理されており、SCR 触媒の性能は温度の他に NO_x の組成によっても変化する。脱硝反応にはファスト脱硝、標準脱硝、 NO_2 脱硝の3種の基本式があり、それぞれ式 (3.1), (3.2), (3.3) に示す。反応速度はファスト脱硝 > 標準脱硝 > NO_2 脱硝の順で速いため、 NO_x 中の NO_2 の割合 (NO_2/NO_x 比) が 0.5 付近で反応速度が最も速くなり、SCR 触媒の性能が最も高くなる。



一般に、定格運転時の NGCC 排気ガス中の NO_2/NO_x 比は 0.05~0.1 であるものの、部分負荷およびアイドリング運転では 0.4~0.7 に増加する^[6]。再生可能エネルギーの大量導入に対応するためにガスタービンの最小負荷率がさらに低下すると、 NO_2/NO_x 比はさらに増加し、SCR 触媒の性能を低下させる恐れがある。そのため、NGCC 用脱硝触媒の性能評価にあたっては、幅広い NO_2/NO_x 比の条件下での脱硝反応の模擬が必要であり、ハニカム形状 SCR 触媒での熱・物質輸送や多孔質材内の拡散抵抗を考慮した数理モデルの構築が必要である。

3.3 素反応スキーム

NGCC 用脱硝触媒での反応は幅広い NO_2/NO_x 比での反応を模擬可能な Nova らによって提唱されている 9 化学種 9 本の素反応スキーム^[7]を基に構築した。具体的には Nova らの素反応スキームに、排気ガス中に含まれる CO_2 や H_2O の影響を組み込むために Brønsted 酸点とレドックスサイトでの反応を追加した。本研究で用いた素反応スキームを表 3.1 に示す。同表中の素反応スキームは 15 本の触媒表面での反応と 1 本の気相での反応から構成される。

脱硝反応は触媒表面の Brønsted 酸点 ($\text{V}^{5+}\text{-OH}$) とレドックスサイト ($\text{V}^{5+}=\text{O}$, $\text{V}^{4+}\text{-OH}$) で生じると考えられている。脱硝反応の主な反応経路では初めに、気相中の NH_3 が触媒表面の $\text{V}^{5+}\text{-OH}$ サイトに吸着し、 $\text{V}^{5+}=\text{O}$ によって活性化される。活性化された NH_3 は気相中の NO_x を還元し、 N_2 と H_2O を生成する。 NO_x と NH_3 間での反応の過程で、 $\text{V}^{5+}=\text{O}$ は $\text{V}^{4+}\text{-OH}$ に還元されるものの、標準脱硝反応では気相の O_2 が $\text{V}^{4+}\text{-OH}$ を $\text{V}^{5+}=\text{O}$ に再酸化するため、吸着した NH_3 は再び NO と反応可能になる^[8, 9]。 NO_2 が含まれるガス雰囲気でのファスト脱硝と NO_2 脱硝反応では O_2 の他に NO_2 も $\text{V}^{4+}\text{-OH}$ を酸化する。ファスト脱硝反応では気相の NO_2 と O_2 の両方が $\text{V}^{4+}\text{-OH}$ を酸化するため、反応速度が最も大きくなり、 NO_2 と O_2 による酸化反応の速度の関係から NO_2 脱硝反応の反応速度が最も小さい^[10]。排気ガス雰囲気では O_2 と NO_2 に加えて、 H_2O と CO_2 もレドックスサイト ($\text{V}^{5+}=\text{O}$, $\text{V}^{4+}\text{-OH}$) を酸化・還元する^[11, 12]。また、NGCC で想定される H_2O 濃度の範囲において、 H_2O は Brønsted 酸点への吸着性を示し、 NH_3 と H_2O は触媒表面の Brønsted 酸点へ競争吸着する^[13-15]。

表 3.1 素反応スキーム

反応名	化学反応式	式番	引用
NH ₃ 吸着	$V^{5+}\text{-OH} + \text{NH}_3 \rightarrow V^{5+}\text{-OH-NH}_3$	(3.4)	[8, 9]
NH ₃ 脱離	$V^{5+}\text{-OH-NH}_3 \rightarrow V^{5+}\text{-OH} + \text{NH}_3$	(3.5)	[8, 9]
NH ₃ 酸化	$4V^{5+}\text{-OH-NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 4V^{5+}\text{-OH} + 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	(3.6)	[7]
NO 酸化	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	(3.7)	[7]
NO 脱硝	$V^{5+}\text{-OH-NH}_3 + \text{NO} + V^{5+}=\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + V^{5+}\text{-OH} + V^{4+}\text{-OH}$	(3.8)	[8, 9]
NO ₂ 脱硝	$8V^{5+}\text{-OH-NH}_3 + 6\text{NO}_2 + 8V^{5+}=\text{O} \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + 8V^{5+}\text{-OH} + 8V^{5+}=\text{O}$	(3.9)	[8]
ファスト脱硝	$2V^{5+}\text{-OH-NH}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2 + 2V^{5+}=\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2V^{5+}\text{-OH} + 2V^{5+}=\text{O}$	(3.10)	[8]
N ₂ O 生成 (1)	$4V^{5+}\text{-OH-NH}_3 + 4\text{NO} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O} + 4V^{5+}\text{-OH}$	(3.11)	[7]
N ₂ O 生成 (2)	$2V^{5+}\text{-OH-NH}_3 + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2V^{5+}\text{-OH}$	(3.12)	[7]
NH ₄ NO ₃ 生成	$2V^{5+}\text{-OH-NH}_3 + 2\text{NO}_2 \rightarrow 2V^{5+}\text{-OH} + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(3.13)	[7]
表面酸化 (O ₂)	$4V^{4+}\text{-OH} + \text{O}_2 \rightarrow 4V^{5+}=\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	(3.14)	[9]
表面酸化 (NO ₂)	$2V^{4+}\text{-OH} + \text{NO}_2 \rightarrow 2V^{5+}=\text{O} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	(3.15)	[10]
表面酸化 (CO ₂)	$2V^{4+}\text{-OH} + \text{CO}_2 \rightarrow 2V^{5+}=\text{O} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	(3.16)	[11]
表面還元 (H ₂ O)	$4V^{5+}=\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4V^{4+}\text{-OH} + \text{O}_2$	(3.17)	[12]
H ₂ O 吸着	$V^{5+}\text{-OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow V^{5+}\text{-OH-H}_2\text{O}$	(3.18)	[15]
H ₂ O 脱離	$V^{5+}\text{-OH-H}_2\text{O} \rightarrow V^{5+}\text{-OH} + \text{H}_2\text{O}$	(3.19)	[15]

3.4 試験装置・方法

3.4.1 反応速度測定のパリシー

反応速度は Arrhenius 則に従い、温度によって変化するため、等温条件での測定が望ましい。本研究で対象とする脱硝触媒での反応は被反応物の濃度が ppm オーダーと希薄であるため、反応熱による温度変化は無視可能である。このような反応系では、ヒータにより温度を制御するガス流通型反応器で一定温度での反応速度の定量的な測定が可能である。

反応速度の測定にあたっては触媒表面での反応が複雑であるため、各素反応の反応速度が測定可能な試験条件を設定する必要がある。そのためには、パラメータとなる1種類の化学種濃度に対して、出口ガス分析における応答が他の影響を受けない試験条件の設定が基本であり、連動した影響となる場合には複数を連立させて解を求める必要がある。触媒表面での素反応と各素反応に関する化学種を表 3.2 に整理した。同表より、反応は複雑ではあるものの、大部分の素反応は反応に関する化学種が異なり、反応に関する化学種が同じ反応 (NO 脱硝反応と N₂O 生成 (1) および NO₂ 脱硝反応と N₂O 生成 (2)) は反応の生成物が異なるため、ガス種の切り替えによる各反応の反

応速度の測定を目指した。また、NO_x が関係する反応は触媒表面への NH₃ 吸着量とレドックスサイト (V⁵⁺=O) の一方または双方が関係するため、触媒表面での NH₃ 吸着量とレドックスサイトの状態を精度よく測定しなければ反応の模擬精度は向上しない。そのため、NH₃ 吸着量とレドックスサイトの状態を決定づける反応の数理モデルを確立した後に、脱硝反応の反応速度式を定式化することとした。また、計測機器の精度から、ppm オーダーでの H₂O 吸着反応を反応器入口と出口での H₂O 濃度の変化から測定することは困難である。NH₃ と H₂O は触媒表面の同じ吸着サイト (V⁵⁺-OH) に競争吸着するため、水蒸気を含まないガス条件下で NH₃ 吸着量を測定し、H₂O を含むガス条件下での NH₃ 吸着反応を模擬可能な H₂O 吸着反応の速度を求める必要がある。

表 3.2 各反応に関連する気相の化学種

反応名	気相の化学種						吸着量 NH ₃	サイト V ⁵⁺ =O
	NH ₃	NO	NO ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O		
NH ₃ 吸着	○					○	○	
NH ₃ 脱離	○					○	○	
NH ₃ 酸化	○			○			○	
NO 酸化		○		○				
NO 脱硝	○	○		○			○	○
NO ₂ 脱硝	○		○				○	○
ファスト脱硝	○	○	○				○	○
N ₂ O 生成 (1)	○	○		○			○	○
N ₂ O 生成 (2)	○		○				○	○
NH ₄ NO ₃ 生成	○		○				○	○
表面酸化 (O ₂)				○				○
表面酸化 (NO ₂)			○					○
表面酸化 (CO ₂)					○			○
表面還元 (H ₂ O)						○		○
H ₂ O 吸着	○					○	○	
H ₂ O 脱離	○					○	○	

3.4.2 ハニカム形状の触媒を用いた試験方法

図 3.1 にガス流通型反応器による反応速度測定試験装置を示す。試験ガスはボンベ (N₂, O₂, CO₂, N₂ 希釈 NO (4000 ppm), N₂ 希釈 NO₂ (4000 ppm) および N₂ 希釈 NH₃ (5000 ppm)) にて準備し、ガス流量はマスフローコントローラにより制御した。H₂O は蒸発器にて純水を蒸発させて供給し、流量はプランジャーポンプによって制御した。流量および組成を制御した試験ガスはゴールドイメージ炉によって試験温度まで昇温し、反応器へと供給した。温度は、反応器の入口と出口に設置した K 型熱電対 (JIS 規格：クラス 2) で測定し、反応器の入口と出口で温度差がなく、反応器内での温度変化のないことを確認した。反応器の入口と出口のガス組成は、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR：ベスト測器製) によって測定した。反応速度測定のための試験条件を表

3.3 に示す．温度は実機で想定される範囲で 3 条件とし，流量は反応器出口ガス濃度が FT-IR の検出限界よりも高くなるように，実機の約 2 倍に設定した．ガス組成は実機で想定される濃度域で任意に決定した．試験は温度ごとに連続で測定し，NH₃ 吸着反応の関係しない試験 No.3～5 の後に他の条件を番号の昇順で実施した．試験 No.1 では試験開始と同時に NH₃ を流通させ，試験 No.2, 3 および 7 では NH₃ 吸着が平衡（反応器入口と出口での NH₃ 濃度が同じ）となった後に O₂ や NO_x を流通させた．また，CO₂，H₂O は測定開始に関係なく反応器に流通させた．

試験には市販（イビデン製）のハニカム形状脱硝触媒を用いた．実験に使用したハニカム触媒を図 3.2 に示す．長さ 70 mm，1 平方インチあたり 36 セル（cpsi）のハニカム触媒を内径 31.6 mm の反応管に入るサイズに加工した．触媒の間には図 3.3 に示すようにガラスウールを巻き，反応管と触媒の隙間を埋めてガスが流れないようにした．また，反応管外周にはリボンヒータを巻き，試験条件温度に設定した．

表 3.4 に各素反応とそれに対応する試験番号をまとめた．試験温度の範囲は実機で想定される 260～360 °C とし，Arrhenius 則に従う反応速度式中の頻度因子および活性化エネルギーは表 3.4 に従って，試験結果に対して反応速度式を組み込みこんだ数理モデルの計算結果をフィッティングして決定した．

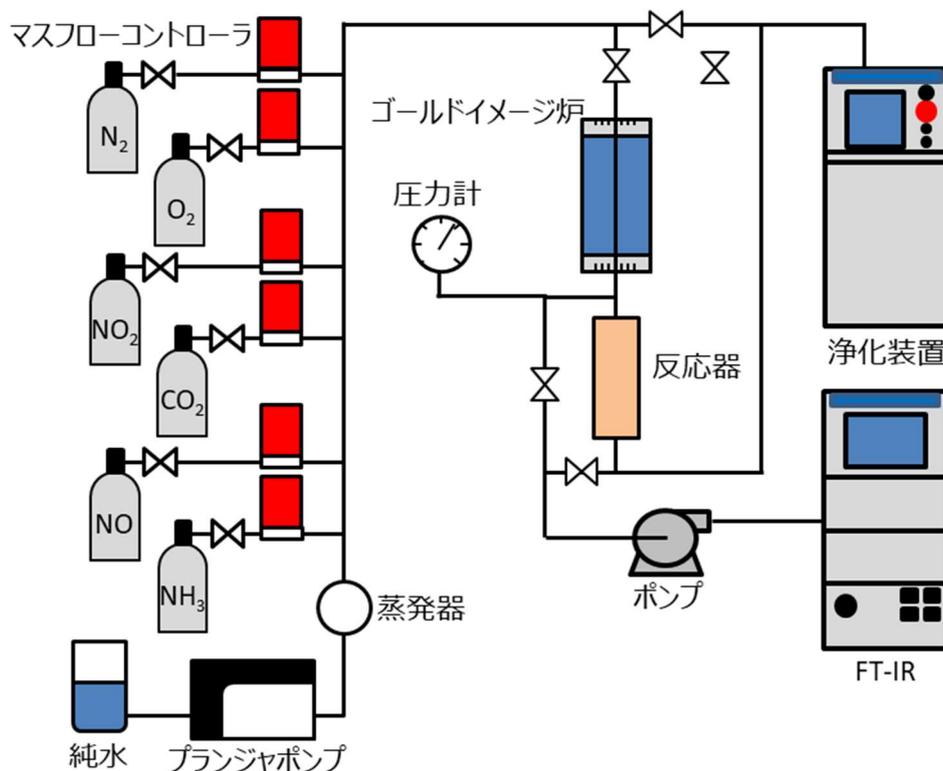


図 3.1 試験装置概略図

表 3.3 ハニカム形状 SCR 触媒を用いた試験条件

試験 No.	温度 °C	流量 NL/min	N ₂ vol%	CO ₂ vol%	H ₂ O vol%	O ₂ vol%	NH ₃ ppm ‡	NO ppm ‡	NO ₂ ppm ‡
1	260, 310, 360	10.0	Balance	3.30	6.30	0	253	0	0
2	260, 310, 360					13.8	253	0	0
3	260, 310, 360					13.8	0	200	0
4	260, 310, 360					0	0	200	0
5	260, 310					0	0	0	200
6	260, 310, 360					0	253	500	0
7	260, 310, 360					13.8	253	500	0
8	260, 360					0	253	200	200

‡: ppm を mmol/m³ (反応器入口での測定値) に換算した値を下記に示す.
 200 ppm: 4.12 mmol/m³ (260 °C), 3.62 mmol/m³ (310 °C), 3.30 mmol/m³ (360 °C)
 253 ppm: 4.93 mmol/m³ (260 °C), 4.51 mmol/m³ (310 °C), 4.10 mmol/m³ (360 °C)
 500 ppm: 10.5 mmol/m³ (260 °C), 9.73 mmol/m³ (310 °C), 8.90 mmol/m³ (360 °C)



図 3.2 試験に用いたハニカム触媒



図 3.3 反応管に挿入できるように加工したハニカム触媒

表 3.4 素反応と関連する試験番号

反応名	試験 No.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
NH ₃ 吸着	○							
NH ₃ 脱離	○							
NH ₃ 酸化		○						
NO 酸化			○					
NO 脱硝						○		
NO ₂ 脱硝								○
ファスト脱硝								○
N ₂ O 生成 (1)						○		
N ₂ O 生成 (2)								○
NH ₄ NO ₃ 生成								○
表面酸化 (O ₂)							○	
表面酸化 (NO ₂)					○			
表面酸化 (CO ₂)				○				
表面還元 (H ₂ O)				○				
H ₂ O 吸着	○							
H ₂ O 脱離	○							

3.4.3 昇温脱離法による NH₃ 吸着量の測定方法

水蒸気競争吸着の影響を含まない純粋な NH₃ 吸着量を昇温脱離法により測定した。昇温脱離法による測定には触媒分析装置 (BEL-CAT-55 : MICROTRAC 製) を用いた。装置概略図を図 3.4 に示す。試験ガスはボンベで準備し、流量はマスフローコントローラで 50 SCCM となるように制御し、触媒から脱離した NH₃ のガス濃度をガスクロマトグラフィーで測定した。触媒はガス流通型試験で用いたものと同じハニカム形状の触媒を乳鉢ですりつぶし、粉末状にしたものをガラスの U 字管に挿入した。触媒の温度は触媒分析装置内部の電気ヒータによって管理した。

試験条件を表 3.5 に示す。試験前には前処理として 600 °C のアルゴン雰囲気にて 1 時間保持し、水蒸気等の吸着質を除去した後、アルゴン雰囲気にて測定温度になるまで自然冷却で降温した。測定温度で温度が定常となった後に NH₃ を 30 分間流し、NH₃ を触媒に吸着させた。その後、アルゴン雰囲気に切り替え、10 °C/min で昇温し、NH₃ の脱離量をガスクロマトグラフィーにより測定した。「反応場提供型」の反応では多孔質材表面の吸着サイトの量が重要な指標となるため、最大吸着量の測定は重要である。そのため、測定は最大吸着量とガスタービン実機雰囲気での吸着量の測定のために 50, 260, 310, 360 °C の 4 条件実施した。

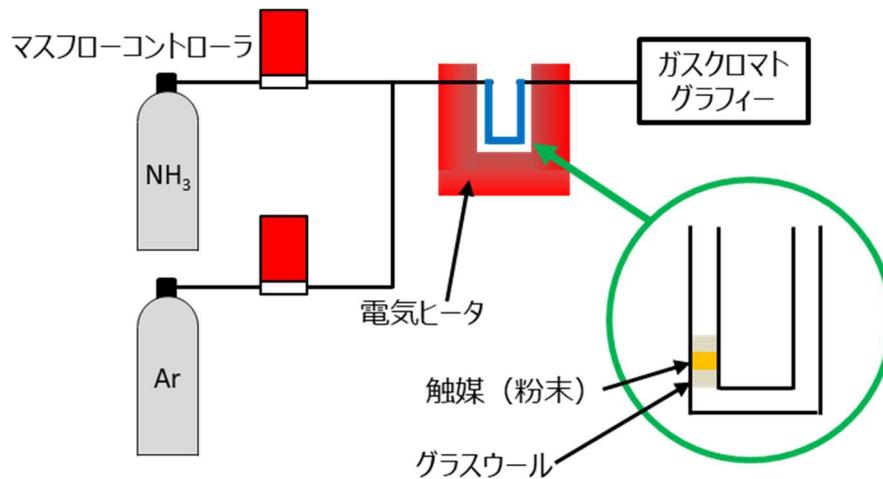


図 3.4 触媒分析装置概略図

表 3.5 昇温脱離法の試験条件

STEP	項目		時間 min	目標温度 °C	温度変化 °C/min	NH ₃ 濃度 %
①	前処理	昇温	120	600	5.00	0.00
②		保持	60.0	600	—	0.00
③		降温	—	測定温度 [‡]	自然冷却	0.00
④		定常待ち	10.0	測定温度 [‡]	—	0.00
⑤	吸着	NH ₃ 流通	30.0	測定温度 [‡]	—	5.00
⑥		パージ	15.0	測定温度 [‡]	—	0.00
⑦	脱離 (測定)	安定待ち	60.0	測定温度 [‡]	—	0.00
⑧		昇温	60.0	610	10.0	0.00
⑨		保持	20.0	610	—	0.00

[‡]: 設定温度: 50 °C, 260 °C, 310 °C, 360 °C

3.5 数理モデル

3.5.1 反応速度式

反応速度 (r) は Arrhenius 則に従うため、頻度因子 (A)、活性化エネルギー (E)、温度 (T)、気体定数 (R)、被覆率 (θ)、およびガス濃度 (C) に依存する。各反応速度式中の頻度因子と活性化エネルギーは触媒の組成によって変化するため、本研究では試験結果に対して数理モデルの計算結果をフィッティングして決定した。また、反応速度式中の濃度は後述の化学種保存式中の局所の濃度を与えた。気相での NO 酸化反応の反応速度式を式 (3.20) に示す^[7]。

(NO 酸化反応)

$$r_{\text{NOox}} = A_{\text{NOox}} \exp\left(-\frac{E_{\text{NOox}}}{RT}\right) C_{\text{g,NO}} C_{\text{g,O}_2}^{0.5} \quad (3.20)$$

NH₃ と H₂O の触媒表面への吸着反応は、Langmuir-Hinshelwood 機構に従うものとして、式 (3.21) ~ (3.24) に示す吸着反応と脱離反応の反応速度式を与えた。また、競合吸着の影響は反応速度式中の $(1 - \theta_{\text{NH}_3} - \theta_{\text{H}_2\text{O}})$ により考慮した^[16]。

(NH₃ 吸着反応)

$$r_{\text{NH}_3\text{ads}} = A_{\text{NH}_3\text{ads}} C_{\text{s,NH}_3} (1 - \theta_{\text{NH}_3} - \theta_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3.21)$$

(NH₃ 脱離反応)

$$r_{\text{NH}_3\text{des}} = A_{\text{NH}_3\text{des}} \exp\left(-\frac{E_{\text{NH}_3\text{des}}}{RT}\right) \theta_{\text{NH}_3} \quad (3.22)$$

(H₂O 吸着反応)

$$r_{\text{H}_2\text{Oads}} = A_{\text{H}_2\text{Oads}} C_{\text{s,H}_2\text{O}} (1 - \theta_{\text{NH}_3} - \theta_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3.23)$$

(H₂O 脱離反応)

$$r_{\text{H}_2\text{Odes}} = A_{\text{H}_2\text{Odes}} \exp\left(-\frac{E_{\text{H}_2\text{Odes}}}{RT}\right) \theta_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.24)$$

触媒表面に吸着した NH₃ の酸化反応は式 (3.25) で与えられ、O₂ 濃度項 ($C_{\text{O}_2}/0.08$) はバナジウムベースの触媒特有の補正項である^[7]。

(NH₃ 酸化反応)

$$r_{\text{NH}_3\text{ox}} = A_{\text{NH}_3\text{ox}} \exp\left(-\frac{E_{\text{NH}_3\text{ox}}}{RT}\right) \theta_{\text{NH}_3} (C_{\text{s,O}_2}/0.08)^{0.5} \quad (3.25)$$

NO 脱硝、NO₂ 脱硝、およびファスト脱硝反応の反応速度式は式 (3.26) ~ (3.28) に示すように、一般的な Eley-Rideal 機構の式としてアンモニア被覆率、レドックスサイト中の V⁵⁺=O の比率、および気相の NO_x 濃度によって与えた^[7, 17]。

(NO 脱硝反応)

$$r_{\text{NO}} = A_{\text{NO}} \exp\left(-\frac{E_{\text{NO}}}{RT}\right) \theta_{\text{NH}_3} \theta_{\text{V}^{5+}=\text{O}} C_{\text{s,NO}} \quad (3.26)$$

(NO₂ 脱硝反応)

$$r_{\text{NO}_2} = A_{\text{NO}_2} \exp\left(-\frac{E_{\text{NO}_2}}{RT}\right) \theta_{\text{NH}_3} \theta_{\text{V}^{5+}=\text{O}} C_{\text{s,NO}_2} \quad (3.27)$$

(ファスト脱硝反応)

$$r_{\text{fast}} = A_{\text{fast}} \exp\left(-\frac{E_{\text{fast}}}{RT}\right) \theta_{\text{NH}_3} \theta_{\text{V}^{5+}=\text{O}} C_{\text{s,NO}} C_{\text{s,NO}_2} \quad (3.28)$$

O₂, NO₂, CO₂, および H₂O によるレドックスサイトサイトの酸化・還元反応の反応速度式は、一般的な両論係数のべき乗則によって与えた (式 (3.29) ~ (3.32)) ^[17]。

(表面酸化 (O₂) 反応)

$$r_{\text{surfox(O}_2)} = A_{\text{surfox(O}_2)} \exp\left(-\frac{E_{\text{surfox(O}_2)}}{RT}\right) (1 - \theta_{\text{V}^{5+}=\text{O}}) C_{\text{s,O}_2}^{0.25} \quad (3.29)$$

(表面酸化 (NO₂) 反応)

$$r_{\text{surfox}(\text{NO}_2)} = A_{\text{surfox}(\text{NO}_2)} \exp\left(-\frac{E_{\text{surfox}(\text{NO}_2)}}{RT}\right) (1 - \theta_{\text{V}^{5+}=\text{O}}) C_{\text{s,NO}_2}^{0.5} \quad (3.30)$$

(表面酸化 (CO₂) 反応)

$$r_{\text{surfox}(\text{CO}_2)} = A_{\text{surfox}(\text{CO}_2)} \exp\left(-\frac{E_{\text{surfox}(\text{CO}_2)}}{RT}\right) (1 - \theta_{\text{V}^{5+}=\text{O}}) C_{\text{s,CO}_2}^{0.5} \quad (3.31)$$

(表面還元 (H₂O) 反応)

$$r_{\text{surfired}(\text{H}_2\text{O})} = A_{\text{surfired}(\text{H}_2\text{O})} \exp\left(-\frac{E_{\text{surfired}(\text{H}_2\text{O})}}{RT}\right) \theta_{\text{V}^{5+}=\text{O}} C_{\text{s,H}_2\text{O}}^{0.5} \quad (3.32)$$

後述の試験の結果から N₂O の生成を確認できなかったため、式 (3.11) の N₂O 生成反応 (1) および式 (3.12) の N₂O 生成反応 (2) は除外した。また、式 (3.13) の NH₄NO₃ 生成反応は、ガスタービン排気ガス温度条件下ではファスト SCR 反応に含めることが可能であるため除外した^[18]。

3.5.2 物質輸送方程式

図 3.5 に数理モデルの概略図を示す。同図に示すように、ハニカム形状の触媒ではすべてのチャンネルで同一の反応が生じると仮定して 1 本のチャンネルについてモデル化した。各正方形のチャンネルは流路断面積の等しい円柱 (直径: d) として近似した。断面積が変わらないため、ガス流速は正方形と円筒形のチャンネルと等しいものの、表面積および触媒の厚みは円筒形モデルの方が小さい。また、NH₃ と NO_x の間の反応熱による温度および流れ場の変化は、反応が ppm オーダーであるため無視した。

円筒形に近似したことによるモデル誤差については、矩形流路の 3 次元モデルと下記に示す 2 次元モデルの比較により検証した。2 次元モデルと 3 次元モデルでの計算結果の比較から、差異は 3% 未満であることから、円筒形への近似による差異は無視可能であるとして、計算負荷のより小さい 2 次元モデルにて反応速度式中の係数を決定した。

気相中の非定常なガス濃度の分布は式 (3.33) に示す各種のガス濃度 ($C_{g,i}$) についての疑似 2 次元移流拡散方程式によってモデル化した。疑似 2 次元移流拡散方程式のガス速度 (u_z) は、チャンネル内の平均流量を与え、気相中の拡散係数 (D_i) は Chapman-Enskog 理論の予測式より求めた^[19]。半径方向への流束は触媒表面での物質輸送係数 (k_i) 含む生成/消滅項 ($k_i S_g (C_{g,i} - C_{\text{surf},i})$) で与え、触媒表面濃度 ($C_{\text{surf},i}$) は後述の触媒層の拡散方程式との反復計算によって決定した。物質移動係数は Sherwood 数 (Sh)、チャンネルの直径、および気相での拡散係数の関数として $k_i = (Sh D_i)/d$ により与えた。式中の Sherwood 数はチャンネル入口部の助走区間での物質輸送を考慮するために Graetz 数 (Gz) の関数として式 (3.34) により計算し、 Gz は入口からの距離 (z)、等価直径、Reynolds 数 (Re) の関数として、 $Gz = (d/z) Re$ により与えた^[20]。本論文で扱う条件では、助走区間の長さはチャンネルの長さに対して 5% 以下であった。また、気

相での NO 酸化反応は生成/消滅項 ($v_{i,\text{NOox}}r_{\text{NOox}}$) として与えた。

触媒層の多孔質内における各化学種の非定常ガス濃度 ($C_{s,i}$) の分布は、式 (3.35) に示すガス主流法線方向についての 1 次元拡散方程式によってモデル化した。触媒層の拡散係数 ($D_{\text{eff},i}$) は水銀ポロシメーターで測定した気孔率および細孔径と屈曲度の文献値より求めた^[21]。触媒層内での化学反応は式 (3.21) ~ (3.32) に示す反応速度式に吸着サイト密度 (Ω) と反応の両論係数 ($v_{i,j}$) を乗じた値を生成/消滅項として与えた。反応速度に関する各コントロールボリュームでの NH_3 と H_2O の被覆率 (θ) は式 (3.36) により求めた。

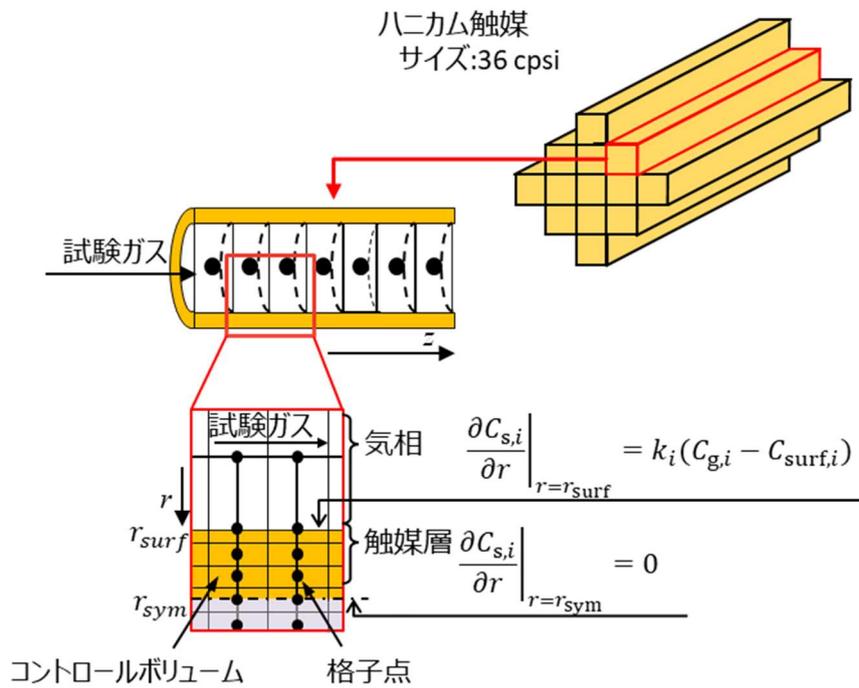


図 3.5 数理モデル概略図

$$\frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} + u_z \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} = D_i \frac{\partial^2 C_{g,i}}{\partial z^2} - k_i S_g (C_{g,i} - C_{\text{surf},i}) - v_{i,\text{NOox}} r_{\text{NOox}} \quad (3.33)$$

$$Sh = 3.66 + \frac{0.0668Gz}{1 + 0.04Gz^{2/3}} \quad (3.34)$$

$$\frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{\text{eff},i} r \frac{\partial C_{s,i}}{\partial r} \right) - \Omega \sum_{j=1}^{N_R} v_{i,j} r_j \quad (3.35)$$

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{N_R} v_{i,j} r_j \quad (3.36)$$

3.6 フィッティングによる反応速度の定式化

3.6.1 NH₃ 吸着反応

図 3.6 にハニカム形状の触媒を用いた試験（水蒸気を含む）と昇温脱離法（水蒸気を含まない）により測定した NH₃ 吸着量を示す。各プロットは昇温脱離法の 360 °C での結果を基準に正規化し、平衡吸着量である近似曲線は水蒸気競争吸着の影響を受けない昇温脱離法の試験の結果に合うように式 (3.21), (3.22) より求めた。同図より水蒸気の有無に関わらず 310 °C および 360 °C での吸着量はほぼ等しく、同温度域では競争吸着の影響が無視可能である。一方、260 °C では H₂O の有無により吸着される NH₃ の量に差異があり、ガスタービンで想定される水蒸気濃度の範囲では、吸着サイトに対する NH₃ と H₂O の競争吸着の影響が無視できない。この温度と水蒸気競争吸着の関係はバナジウム系の触媒を用いた Chen らに報告されている結果と同じであり、得られた結果は妥当性であると判断した^[15]。

NH₃ と H₂O は同じ吸着サイトに競争吸着するため、NH₃ と H₂O をそれぞれ測定することが望ましいものの、ppm オーダーでの H₂O の非定常的な吸着挙動を正確に測定することは困難である。そのため、NH₃ の吸着反応と脱着反応の相対的な反応速度の差は H₂O を含まない昇温脱離法の結果から決定し、NH₃ と H₂O 吸着反応の相対的な速度差はハニカム試験の結果から得られた NH₃ 吸着量を満たすように決定した。また、50 °C での吸着量を触媒吸着容量 ($\Omega = 486 \text{ mol / m}^3$) と定義した。

図 3.7 にハニカム試験 No.1 の試験と数理モデルによる計算より求めた反応器出口 NH₃ 濃度の変化を、表 3.6 にフィッティングによって決定した反応速度式中の係数を示す。図 3.7 より、昇温脱離法とハニカム試験から求めた NH₃ と H₂O の反応速度の相対的な差を満たす係数によって NH₃ 吸着の非定常的な挙動を精度良く模擬した。

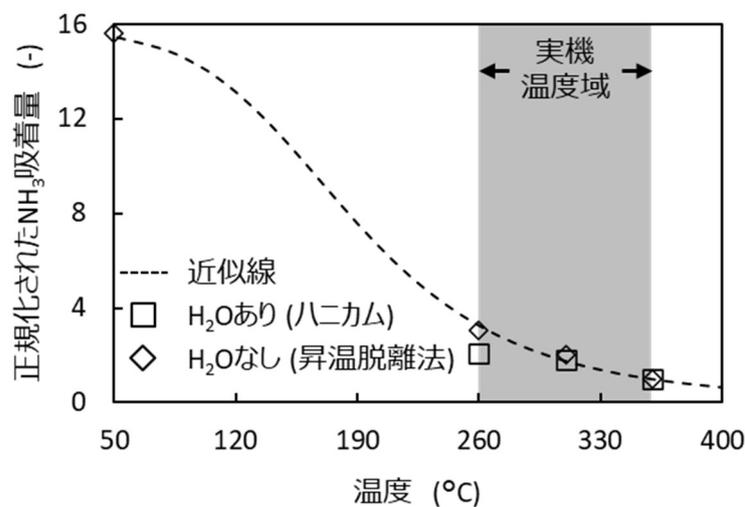


図 3.6 360 °C の測定値を基準に正規化した NH₃ 吸着量

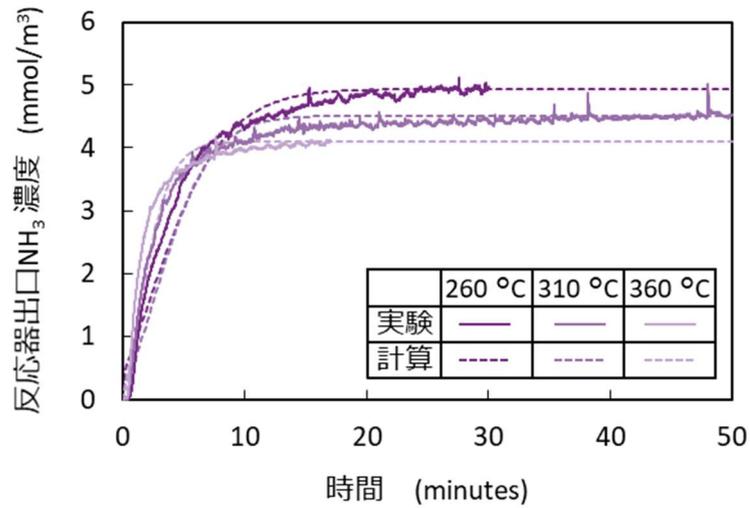


図 3.7 試験 No.1 (NH₃吸着反応) での反応器出口 NH₃濃度の変化

表 3.6 フィッティングより求めた頻度因子および活性化エネルギー (1)

頻度因子 A_j		活性化エネルギー E_j	
記号	数値	記号	数値
$A_{\text{NH}_3\text{ads}}$ m ³ /(mol·s)	4.00×10^0	NA	NA
$A_{\text{NH}_3\text{des}}$ 1/s	7.02×10^3	$E_{\text{NH}_3\text{des}}$ kJ/mol	56.0
$A_{\text{H}_2\text{Oads}}$ m ³ /(mol·s)	1.75×10^{-1}	NA	NA
$A_{\text{H}_2\text{Odes}}$ 1/s	1.97×10^8	$E_{\text{H}_2\text{Odes}}$ kJ/mol	96.0

3.6.2 NH₃酸化反応

図 3.8 にハニカム試験 No.2 の試験と計算の結果を、表 3.7 にフィッティングによって決定した反応速度式中の係数を示す。図 3.8 より、決定した頻度因子および活性化エネルギーによって反応を精度よく模擬した。数理モデルによると、260, 310, および 360 °C 雰囲気下の反応の前後での NH₃ 被覆率の相対的な変化はそれぞれ 1.2%, 3.8%, および 7.4% であり、NH₃ の酸化反応の反応速度は NH₃ の吸着反応の速度よりも遅い。

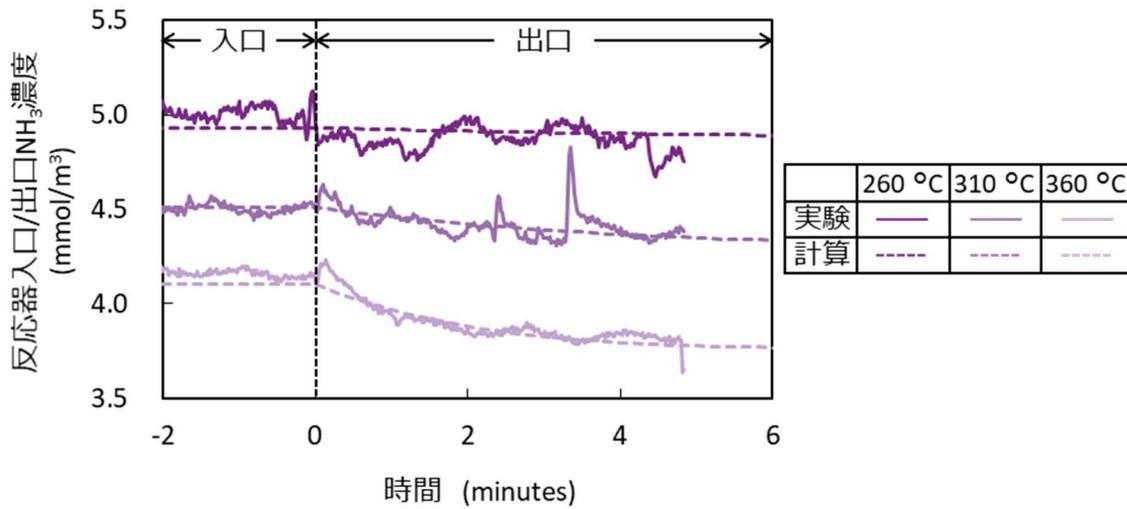


図 3.8 試験 No.2 (NH₃酸化反応) での反応器出口 NH₃ 濃度の変化

表 3.7 フィッティングより求めた頻度因子および活性化エネルギー (2)

頻度因子 A_j		活性化エネルギー E_j	
記号	数値	記号	数値
$A_{\text{NH}_3\text{ox}}$ $\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$	2.88×10^2	$E_{\text{NH}_3\text{ox}}$ kJ/mol	77.4

3.6.3 NO 酸化反応

図 3.9 に気相での NO 酸化反応の試験 (試験 No.3) と計算の結果を、表 3.8 にフィッティングにより決定した反応速度式中の係数を示す。この試験では、反応器入口と出口での NO 濃度の変化がガス分析計の FT-IR の測定レンジに対して小さく、NO の変化量を正確に測定するには不十分であったため、酸化反応により生じた NO₂ の濃度変化から反応速度式中の係数を決定した。図 3.9 より、試験では NO₂ 濃度が定常に達するまでに 20~30 分を要しているものの、数理モデルによる計算では約 10 秒で反応が定常に至った。一般に、気相での反応は触媒表面での反応と比べて定常状態に達するまでにかかる時間は短く、実際に数理モデルでは式 (3.7) に示す NO 酸化反応のみを考慮していたため、定常に達するまでの時間が短かったと考えられる。したがって、実験結果として得られた NO₂ 濃度の定常に至るまでの時間は気相反応のみではなく、触媒表面での反応が関係することが示唆された。反応器内では NO 酸化反応によって生成された NO₂ は式 (3.15) に示す表面酸化 (NO₂) 反応により触媒表面を酸化し、再び NO に還元されたと考えられる。表面酸化 (NO₂) 反応による NO₂ の NO への還元は触媒表面の還元サイト (V⁴⁺-OH) がある程度酸化され、NO₂ を含む雰囲気ガス下で平衡に達すると見かけの表面反応が止まる。そのため、定常に至った後の反応器内での反応は式 (3.7) に示す気相での NO 酸化反応のみとして扱える。反応器出口 NO₂ 濃度の変化と関係する反応の関係から、各温度での定常時の NO₂ 濃度に合わせて NO 酸化反応の頻度因子と活性化エネルギーを決定した。

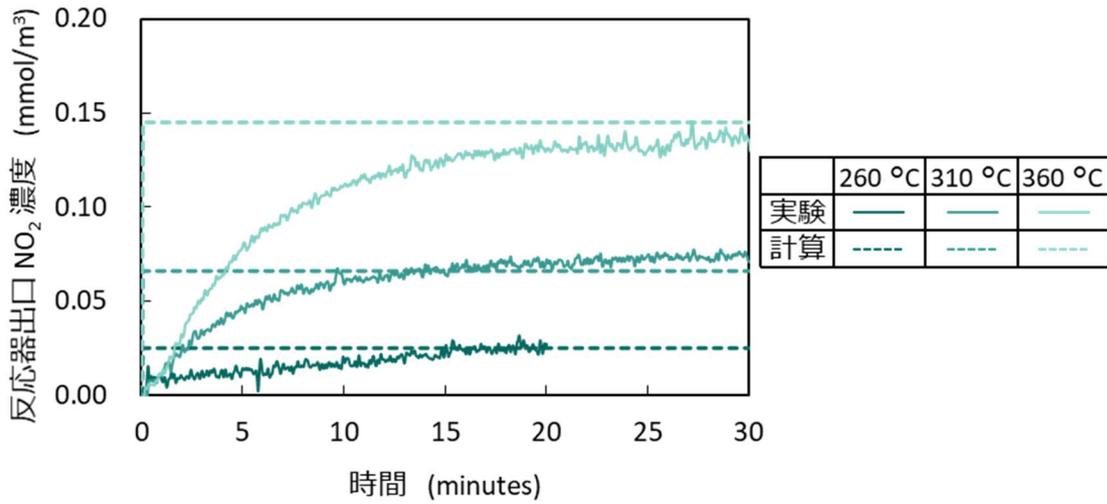


図 3.9 試験 No.3 (NO 酸化反応) での反応器出口 NO₂ 濃度の変化

表 3.8 フィッティングより求めた頻度因子および活性化エネルギー (3)

頻度因子 A_j		活性化エネルギー E_j	
記号	数値	記号	数値
$A_{NO_{ox}}$	$m^3/(mol \cdot s)$	$E_{NO_{ox}}$	kJ/mol
	5.35×10^4		61.7

3.6.4 触媒表面の酸化・還元反応

図 3.10 に試験 No.5 の H₂O, CO₂ 雰囲気中で NO₂ を流したときの試験と数理モデルより得られた反応器出口での NO_x 濃度の推移を示す. 同図より NO₂ のみを流通させたにも関わらず反応器出口ガスで NO が検出され, NO と NO₂ を足し合わせた NO_x の総量は常に一定であった. この結果から, NO₂ により触媒表面が還元され, NO が生成されたことが示された. また, NO 濃度は時間の経過とともに減少し, NO₂ 濃度が減少している. これは, NO₂ による酸化により触媒表面のレドックスサイト中の V⁴⁺-OH サイト数が減少し, 反応速度が遅くなったためと考えられる. 加えて, NO のみを注入した場合 (試験 No.4) に NO 濃度に変化は見られず, NO₂ も検出されなかったため, 逆反応は生じない.

図 3.10 の測定開始後 20 分以降のように反応器出口 NO₂ 濃度が低くなった後でも, H₂O, CO₂ 雰囲気下で再度前処理した後に NO₂ を流通させると同図と同一の結果が得られたため, NO₂, CO₂, H₂O 雰囲気下では式 (3.15) ~ (3.17) の反応によってレドックスサイトが酸化・還元されることがわかり, 試験結果を模擬可能な式 (3.30) ~ (3.32) 中の頻度因子および活性化エネルギーを試験結果に対して数理モデルを用いた計算結果をフィッティングし, 決定した. 決定した頻度因子および活性化エネルギーを表 3.9 に示す. 触媒表面での酸化・還元反応の反応速度に関するレドックスサイトの量は後述の脱硝反応にも関係するため, 試験結果に対するフィッティングにより

NH₃ 吸着サイト (V⁵⁺-OH) と等量に決定した. 図 3.10 より決定した反応速度式中の係数により反応の非定常的な挙動を精度よく模擬した.

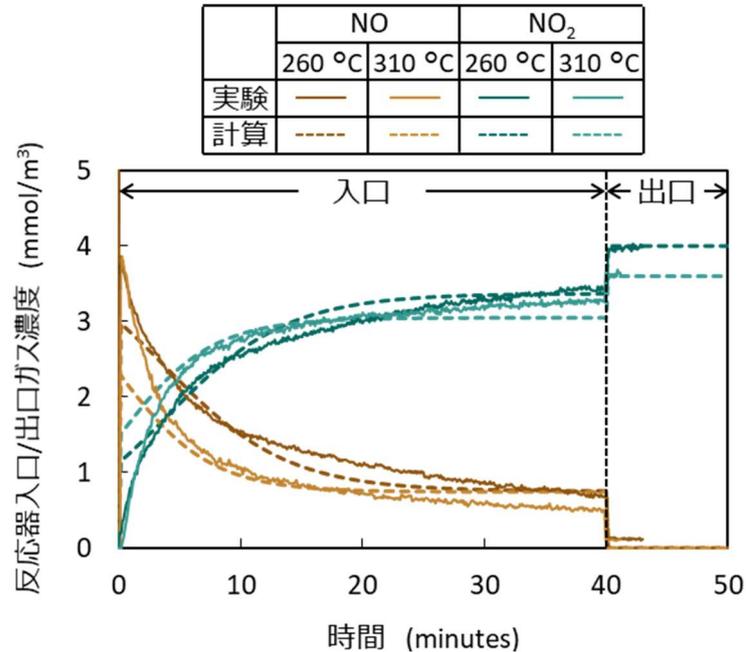


図 3.10 試験 No.5 (表面酸化・還元反応) での反応器出口 NO および NO₂ 濃度の変化

表 3.9 フィッティングより求めた頻度因子および活性化エネルギー (4)

頻度因子 A_j		活性化エネルギー E_j	
記号	数値	記号	数値
$A_{\text{surfox}(\text{NO}_2)}$	$\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 4.82×10^{-1}	$E_{\text{surfox}(\text{NO}_2)}$	kJ/mol 10.0
$A_{\text{surfox}(\text{CO}_2)}$	$\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 3.60×10^2	$E_{\text{surfox}(\text{CO}_2)}$	kJ/mol 52.4
$A_{\text{surfired}(\text{H}_2\text{O})}$	$\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 3.60×10^{-3}	$E_{\text{surfired}(\text{H}_2\text{O})}$	kJ/mol 12.4

3.6.5 NO 脱硝反応

図 3.11a) および 3.11b) に O₂ を含まない条件 (試験 No.6) と O₂ を含む条件 (試験 No.7) の試験と数理モデルの計算の結果を示す. 図 3.11a) より, 脱硝反応の基礎式 (式 (3.1) ~ (3.3)) のみでは説明できない, O₂ を含まないガス条件でも標準脱硝反応が生じた. この結果から, 式 (3.16) の表面酸化 (CO₂) 反応により CO₂ が O₂ の代わりレドックスサイト中の V⁴⁺-OH を V⁵⁺=O に酸化したため, NO 脱硝反応が生じたと考えられる. 図 3.11a) と 3.11b) を比べると, 反応器出口の NO 濃度は O₂ を含むガス条件の方が低いため, 文献⁹⁾で報告されているように O₂ もレドックスサイト中の V⁴⁺-OH を酸化すると考えられ, 酸素供与体 (O₂ および CO₂) 濃度が低い場合には V⁴⁺-OH の酸化反応が反応の律速となる.

図 3.11a) と 3.12b) の両図より、反応開始時に試験と数理モデルの計算結果に差異が見受けられ、これは試験と実験の前処理の差異によるものである。数理モデルでは試験条件の雰囲気ガス雰囲気でレドックスサイトが平衡となった後に NO を流通させた。数理モデルにより、レドックスサイトが雰囲気で平衡に達するまでの時間を評価すると、気相の組成によって結果は異なるものの、試験条件のガス雰囲気では H₂O と CO₂ による触媒表面での酸化還元反応が平衡となるまでに 1~2 時間を要する。一方、試験では NH₃ 吸着が平衡となった後に測定を開始したため、前処理の時間は 30 分であった。この効果は、前処理の時間が 2 時間 (3.6.4 節) であったり、酸化還元部位が関与していない (3.6.1 節の NH₃ 吸着反応, 3.6.2 節の NH₃ 酸化反応, 3.6.3 節の NO 酸化反応) ため、他の試験では確認できなかった。そのため、フィッティングによる頻度因子および活性化エネルギーの決定にあたっては定常状態の反応器出口が合うように係数を決定した。決定した反応速度式中の係数を表 3.10 に示す。実機では SCR 触媒を連続的に使用し、前処理の必要がないため、上記の前処理に起因する非定常的な反応挙動の差異は考慮する必要がないと考えられる。

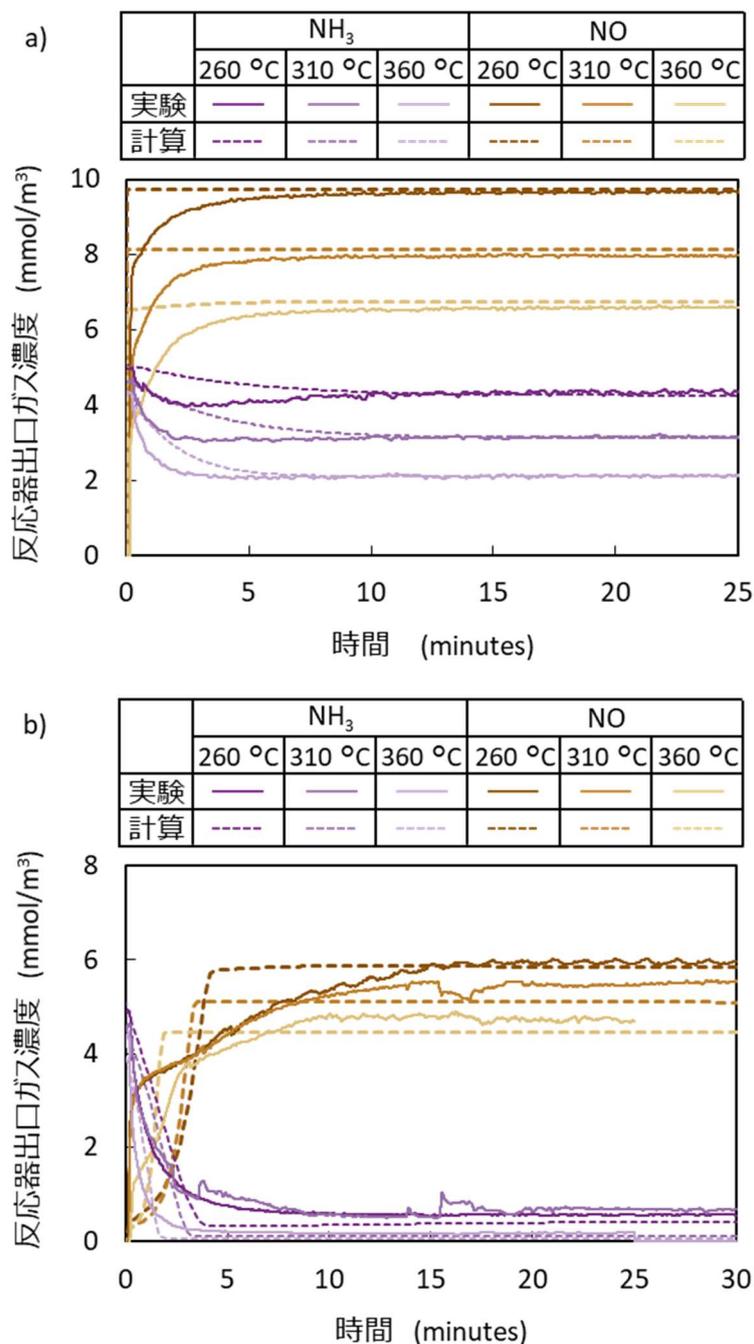


図 3.11 a) 試験 No.6 (NO 脱硝反応) と b) 試験 No.7 (表面酸化 (O₂) 反応) での反応器出口 NH₃ および NO 濃度の変化

表 3.10 フィッティングより求めた頻度因子および活性化エネルギー (5)

頻度因子 A_j		活性化エネルギー E_j	
記号	数値	記号	数値
A_{NO} m ³ /(mol·s)	4.00×10^3	E_{NO} kJ/mol	20.0
$A_{surfox(O_2)}$ m ³ /(mol·s)	6.00×10^1	$E_{surfox(O_2)}$ kJ/mol	61.2

3.6.6 NO₂を含む雰囲気での脱硝反応

図 3.12a) と 3.12b) に NO₂ を含むガス条件での脱硝反応の試験 (試験 No.8) と数理モデルの計算の結果を示す. 同試験条件では NO 脱硝反応, NO₂ 脱硝反応, およびファスト脱硝反応 (式 (3.8) ~ (3.10)) が同時生じるものの, NO₂ 脱硝反応とファスト脱硝反応の NH₃ と NO_x に関する両論係数は異なる. そのため, 反応器出口 NO と NO₂ 濃度が試験結果と一致するような頻度因子および活性化エネルギーを決定した. 決定した頻度因子および活性化エネルギーを表 3.11 に示す. 平衡濃度を比較すると, 数理モデルによる計算結果は試験結果とよく一致しているもの, 反応の開始時には試験と数理モデルを用いた計算の結果に差異がみられる. これは, NO 脱硝反応と同様に, レドックスサイトの初期状態が試験と数理モデルで異なることに起因した差異であると推測する.

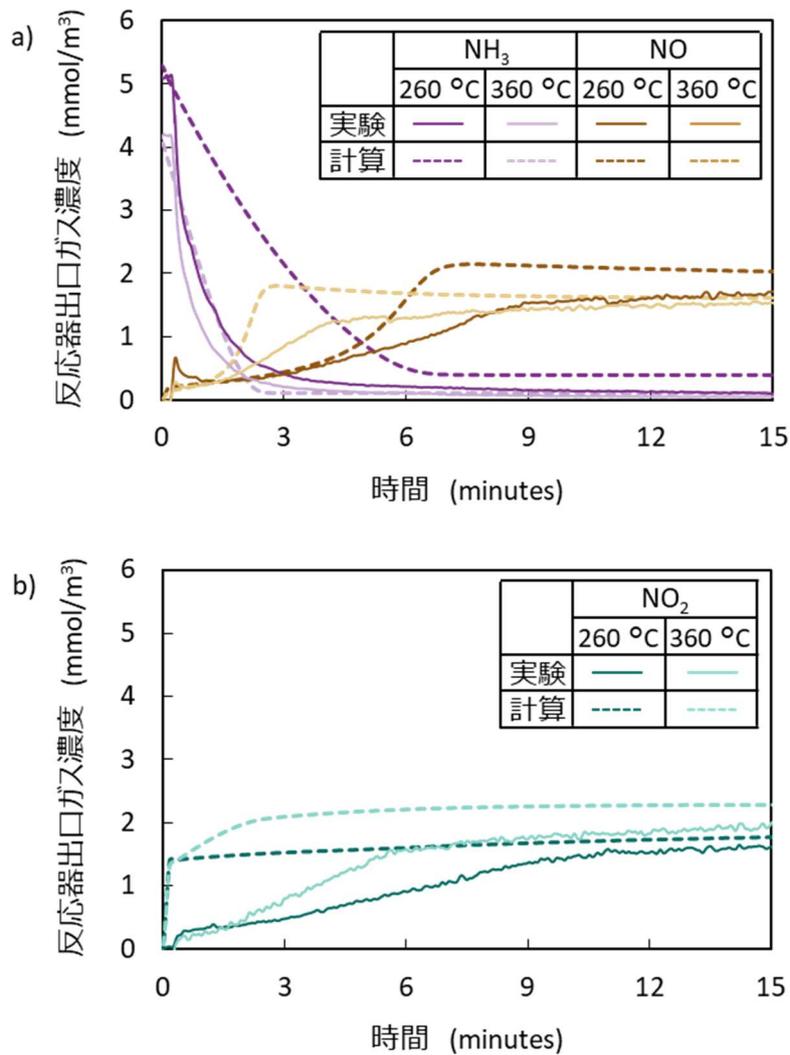


図 3.12 試験 No.8 (NO₂ 脱硝・ファスト脱硝反応) での反応器出口 a) NH₃ と NO および b) NO₂ 濃度の変化

表 3.11 フィッティングより求めた頻度因子および活性化エネルギー (6)

頻度因子 A_j		活性化エネルギー E_j	
記号	数値	記号	数値
A_{NO_2} $\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$	8.00×10^3	E_{NO_2} kJ/mol	45.0
A_{fast} $\text{m}^6/(\text{mol}^2\cdot\text{s})$	4.00×10^5	E_{fast} kJ/mol	30.0

3.7 まとめ

本章では、反応の前後で多孔質材の構造が変化しない「反応場提供型」の例として NGCC 用脱硝触媒を取り上げ、その多孔質材表面での反応速度を実験と数理モデルを用いた補完的な計算によってモデル化した。NGCC 排気ガス処理で想定されるガス雰囲気では NH_3 吸着反応と触媒表面の状態の感度が高く、反応の模擬にはこれらの状態を特に精緻に定量する必要がある。また、 NO_2/NO_x 比が高く、 CO_2 や H_2O を含むガス雰囲気での反応の模擬には、Bronsted 酸点とレドックスサイトの考慮が必要であった。以上の「反応場提供型」の例である NGCC 用脱硝触媒の反応のモデル化の過程から、発電システム BOP の設計法に関して次のことが明らかとなった。

- ① 「反応場提供型」では総括反応を素反応に分解し、各素反応の見かけの反応速度の定量的な測定と数理モデルを用いた補完的な計算によって、純粋な多孔質材表面での反応のモデル化が可能であり、その方法を示した。
- ② 見かけの反応速度は多孔質材での物質輸送速度と表面での反応速度のバランスにより決定されるが、「反応場供給型」では反応の前後で構造変化に起因する物質輸送速度の変化はないため、物質輸送の影響を排除した純粋な表面での反応速度の定量が容易である。
- ③ 「反応場提供型」では反応前後で多孔質材の構造が変化しないため、反応場である多孔質材の比表面積も変化せず、表面での反応速度は場の雰囲気、被吸着種の吸着量および多孔質材表面の状態にのみ依存する。
- ④ 「反応場提供型」での反応速度は被吸着種の吸着量と多孔質材表面の状態に対する感度が高く、反応全体に影響するため、反応の模擬にはこれらの精緻な定量が必要である。

3章の主な記号

A_j	反応 j の頻度因子 [$1/\text{s}$, $\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$, $\text{m}^6/(\text{mol}^2\cdot\text{s})$]
$C_{g,i}$	化学種 i の気相でのガス濃度 [mol/m^3]
$C_{s,i}$	化学種 i の触媒層でのガス濃度 [mol/m^3]
$C_{\text{surf},i}$	化学種 i の触媒表面でのガス濃度 [mol/m^3]
$D_{\text{eff},i}$	化学種 i の触媒層中での有効拡散係数 [m^2/s]
D_i	化学種 i の拡散係数 [m^2/s]
E_j	反応 j の活性化エネルギー [J/mol]
Gz	Graetz 数 [-]

k_i	化学種 i の物質輸送係数[m/s]
N_R	反応数[-]
R	気体定数[J/mol/K]
r	径方向の座標[m]
r_j	反応 j の反応速度[1/s]
S_g	比表面積[m ² /m ³]
Sh	Sherwood 数[-]
T	温度[K]
t	時間[s]
u_z	軸方向の流速[m/s]
z	軸方向の座標[m]
θ_i	化学種 i の被覆率[-]
$v_{i,j}$	反応 j の化学種 i の化学両論係数[-]
Ω	吸着サイト密度[mol/m ³]

3.8 参考文献

- [1] Hada, S., Takata, K., Iwasaki, Y., Yuri, M., and Masada, J., High-efficiency Gas Turbine Development applying 1600 °C class "J" Technology, Mitsubishi Heavy Industries Technical Review, Vol.52, No.2 (2015), pp.2–9.
- [2] Hada, S., Tsukagoshi, K., Masada, J., and Ito, E., Test Results of the World's First 1,600 °C J-series Gas Turbine, Mitsubishi Heavy Industries Technical Review, Vol.49, No.1 (2012), pp.18–23.
- [3] 桑原正光, 羽田哲, 大型ガスタービンの高温化, 高効率化の歩みと今後の展望, 日本ガスタービン学会誌, Vol.43, No.5 (2015), pp.308–313.
- [4] Ishizaka, K., Saitoh, K., Ito, E., Yuri, M. and Masada, J., Key Technologies for 1700 °C Class Ultra High Temperature Gas Turbine, Mitsubishi Heavy Industries Technical Review, Vol.54, No.3 (2017), pp.23–32.
- [5] 経済産業省, 第5次エネルギー基本計画 (2018), pp.1–86.
- [6] Røkke, N. A., Hustad, J. E. and Berg, S., Pollutant emissions from gas fired turbine engines in offshore practice - measurements and scaling, Proceedings of the ASME 1993 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition, Paper No.93-GT-170.
- [7] Nova, I., Bounechada, D., Maestri, R., Tronconi, E., Heibel, A. K., Collins, T. A., and Boger, T., Influence of the Substrate Properties on the Performances of NH₃-SCR Monolithic Catalysts for the Aftreatment of Diesel Exhaust: An Experimental and Modeling Study, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.50, No.1 (2011), pp.299–309.
- [8] Koebel, M., Madia, G., Raimondi, F. and Wokaun, A., Enhanced Reoxidation of Vanadia by NO₂ in the Fast SCR Reaction, Journal of Catalysis, Vol.209, Issue 1 (2002), pp.159–165.
- [9] Topsoe, N. Y., Dumesic, J.A. and Topsoe, H., Vanadia-Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric-Oxide by Ammonia: I.I. Studies of Active Sites and

- Formulation of Catalytic Cycles, Vol.151, Issue 1 (1995), pp.241–252.
- [10] Liu, S. Obuchi, A., Uchisawa, J, Nanba, T. and Kushiya, T., An exploratory study of diesel soot oxidation with NO₂ and O₂ on supported metal oxide catalysts,” Applied Catalysis B: Environmental, vol.37 (2002), pp.309–319.
- [11] Qiao, Y., Miao, C., Yue, Y., Xie, Z., Yang, W., Hua, W. and Gao, Z., Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as new catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂, Microporous and Mesoporous Materials, Vol.119 (2009), pp.150–157.
- [12] Kamata, H., Takahashi, K., Odenbrandy, C. U. I., Kinetics of the Selective Reduction of NO with NH₃ over a V₂O₅(WO₃)/TiO₂ Commercial SCR Catalyst, Journal of Catalyst, Vol.185 (1999), pp.106-113.
- [13] Nova, I., Lietti, L., Tronconi, E. and Forzatti, P., T., Dynamics of SCR reaction over a TiO₂-supported vanadia–tungsta commercial catalyst, Catalysis Today, Vol.60, Issue 1-2 (2000), pp.73–82.
- [14] Nova, I., Lietti, L., Tronconi, E. and Forzatti, P., T., Transient response method applied to the kinetic analysis of the DeNO_x–SCR reaction, Chemical Engineering Science, Vol.56, Issue 4 (2001), pp.1229–1237.
- [15] Chen, L., Li, J. and Ge, M., Promotional Effect of Ce-doped V₂O₅-WO₃/TiO₂ with Low Vanadium Loadings for Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃, The Journal of Physical Chemistry C, Vol.113 (2009), pp.21177–21184.
- [16] Sjövall, H., Blint, R. J. and Olsson L., Detailed Kinetic Modeling of NH₃ and H₂O Adsorption, and NH₃ Oxidation over Cu-ZSM-5, The Journal of Physical Chemistry C, Vol.113, No.4 (2009), pp.1393–1405.
- [17] 菊池英一, 瀬川幸一, 多田旭男, 射水雄三, 服部英, 新しい触媒化学 第2版, 三共出版 (2009), pp.178-203.
- [18] Nova, I., Ciardelli, C., Tronconi, E., Chatterjee, D. and Bandl-Konrad, B., NH₃–NO/NO₂ chemistry over V-based catalysts and its role in the mechanism of the Fast SCR reaction, Catalysis Today, Vol.114, Issue 1 (2006), pp.3–12.
- [19] 化学工学会編, 化学工学便覧改訂6版, 丸善出版 (1999), pp.99-112.
- [20] Seghir-Ouali, S., Saury, D., Harmand, S., Phillipart O and Laloy, D., Convective heat transfer inside a rotating cylinder with an axial air flow, International Journal of Thermal Sciences Vol.45, Issue 12 (2006), pp.1166–1178.
- [21] Kimura, M., Prediction of tortuosity, permeability, and pore radius of water-saturated unconsolidated glass beads and sands, The Journal of the Acoustical Society of America, vol.143, Issue 5 (2018), pp.3154–3168.

第4章

火力発電 BOP の変動応答解析による 負荷変動に対する NGCC 排ガス処理 の運転方法

4.1 はじめに

前章では発電システム BOP の反応の前後で多孔質材の構造が変化しない「反応場提供型」の例として、NGCC 用脱硝触媒の物質移動と反応の数値モデルについて詳述した。NGCC 用脱硝触媒では、排ガス中の NO_x 濃度を地域の環境基準値以下に維持するため、脱硝触媒に注入する NH_3 の量が制御されている。脱硝反応は触媒表面で生じるため、 NH_3 の吸着や触媒表面の状態に起因して過渡的な反応挙動をとる。NGCC では再生可能エネルギー大量導入時に、系統の調整力としての役割が期待されており、運転モードの変化が予想される。そのため、NGCC で開発目標とされている現状より高速な出力負荷の変動や最低出力負荷が低い運転条件では、 NO_x の処理が難しくなる。したがって、 NO_x や NH_3 のスリップを最小限に抑えるためには現行の SCR 触媒の設計と制御の方法を見直す必要がある。第4章では、変動の激しい NGCC の運転モードにおける SCR 触媒の設計と運転方法について検討する。

4.2 天然ガス焼きコンバインドサイクルの運転モードの変化

再生可能エネルギーの電力系統に占める割合が増加すると、NGCC では優れた負荷追従性による系統安定化と再生可能エネルギーの発電量が少ない時の電力供給の両方に貢献することが期待されている^[1]。特に、NGCC は必要に応じて負荷周波数制御 (LFC) に従う運転で、再生可能エネルギー（風力タービンなど）の固有の不安定性を補うことが可能である^[2]。そのため、NGCC では迅速な起動・停止、長時間の部分負荷運転および急激な出力負荷の変更などが求められる。このような厳しい要求に対応するために、NGCC の研究開発は出力負荷の変動速度を高め、出力負荷の引き下げである。NGCC の具体的な開発目標は、出力負荷の変化速度を $5.4\%/min$ から $10.8\%/min$ に高め、最低出力負荷を 45% から 30% に下げることである^[1]。NGCC の出力は、ガスタービンと蒸気タービンの出力で決まる。ガスタービンの出力は排熱回収ボイラー (HRSG) の状態に影響を与え、それに続いて蒸気タービンの出力が決定される。したがって、ガスタービンでは上記の NGCC 全体の開発目標を達成するためにより高速な負荷変動がもためられる。ガスタービンの開発目標は出力負荷の変化速度を $10\%/min$ から $20\%/min$ に向上さ

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

せ、最低出力負荷を 37%から 20%に低減することである^[1]。

4.3 数理モデル

NGCC プラントの概略図を図 4.1 に示す。実際の NGCC プラントでハニカム形状の SCR 触媒はガスタービンの下流にある HRSG の排気ガスダクト内に設置されている。還元剤であるアンモニアは HRSG の排気ガスダクト内にある SCR 触媒の上流で注入され、注入量は NO_x のリアルタイム計測値を基づく PI 制御により決定されている^[3]。図 4.2 に本研究で使用したハニカム形状 SCR 触媒の数理モデルの概略図を示す。実機においても 3 章と同様にハニカム形状の触媒の各チャンネルでは同一の反応が生じると仮定し、単一のチャンネルについてモデル化した。また、実際の運用で問題となる NH_3 の均一な注入などの技術的な問題は今回のモデルでは無視した^[4]。

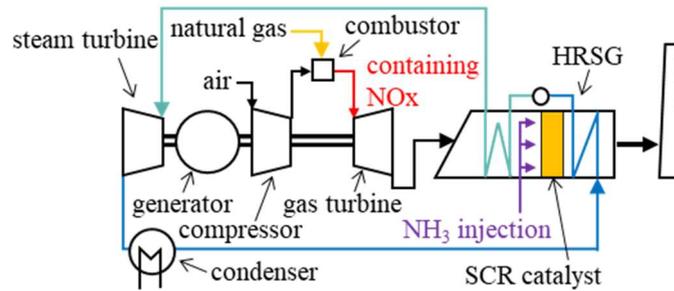


図 4.1 NGCC での SCR 触媒の設置場所

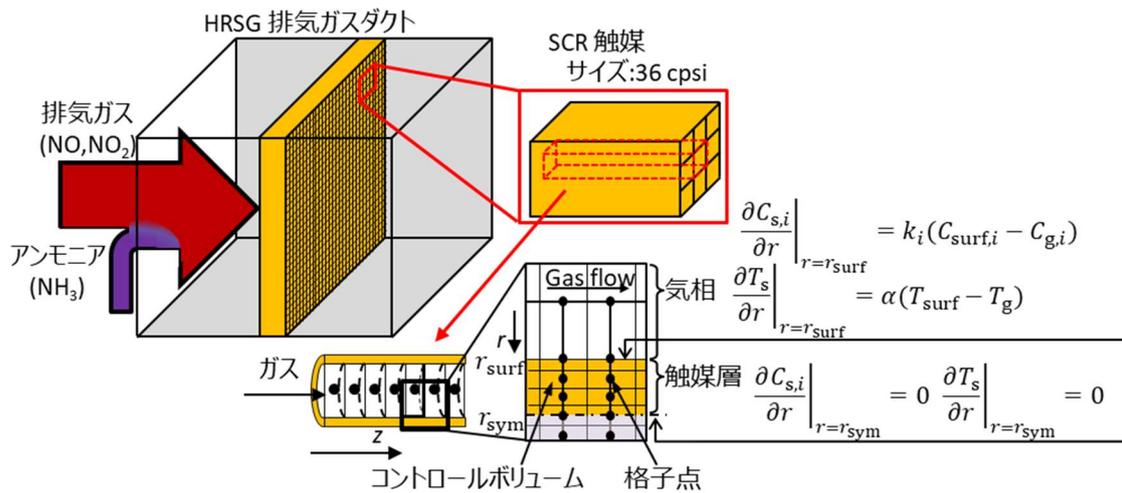


図 4.2 NGCC 用脱硝触媒の数理モデル概略図

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

4.3.1 物質輸送方程式

気相および触媒層での各化学種の濃度分布は 3 章で反応速度を定式化したときと同一のモデルを用いた。気相中の各化学種の軸方向の非定常濃度 ($C_{g,i}$) は式 (4.1) に示す擬似 2 次元移流拡散方程式でモデル化した。同式中の軸方向の流速は (u_z) と、拡散係数 (D_i) は約 5% の固有誤差を含む Chapman-Enskog 理論を用いて算出した^[5]。気相から触媒表面への各化学種の輸送は、($k_i S_g (C_{g,i} - C_{surf,i})$) の項によって考慮した。物質輸送係数 (k_i) は Sherwood 数 (Sh)、等価水力直径 (d) および拡散係数から $k_i = (Sh D_i) / d$ により求めた。ハニカム流路内の Reynolds 数は 70~150 程度と層流域であるため、Sherwood 数は式 (4.2) に示す層流物質移動を仮定した Nusselt 数とのアナロジーによって得られた式により与え、Graetz 数 (Gz) は入口からの距離 (z)、等価直径 (d)、Reynolds 数 (Re) の関数として $Gz = (d/z) Re$ とした^[6]。また、単位体積当たりの触媒の表面積 (S_g) は SCR 触媒の幾何学形状より算出した。触媒層表面の各化学種の濃度 ($C_{surf,i}$) は気相および触媒層の保存式の反復計算により求めた。また、気相での NO 酸化反応は $v_{i,NOox} r_{NOox}$ として与え、(v) と (r) はそれぞれ化学反応式中の化学両論係数と反応速度である。

$$\frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} + \frac{\partial (u_z C_{g,i})}{\partial z} = D_i \frac{\partial^2 C_{g,i}}{\partial z^2} - k_i S_g (C_{g,i} - C_{surf,i}) - v_{i,NOox} r_{NOox} \quad (4.1)$$

$$Sh = 3.66 + \frac{0.0668 Gz}{1 + 0.04 Gz^{2/3}} \quad (4.2)$$

触媒層における各化学種の濃度 ($C_{s,i}$) は、式 (4.3) に示す 1 次元の拡散方程式によってモデル化した。触媒を介した軸方向への拡散は触媒のアスペクト比が 175 : 1 のため、無視した。多孔質体内での有効拡散係数 ($D_{eff,i}$) は水銀ポロシメータで測定した細孔径および空隙率と文献の予測式により算出した屈曲度 (1.23)^[7]により求めた。反応速度は生成消滅項 ($\Omega \sum v_{i,j} r_j$) として与え、反応速度に関係する被覆率 (θ) は式 (4.4) より求めた。

$$\frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{eff,i} r \frac{\partial C_{s,i}}{\partial r} \right) - \Omega \sum_{j=1}^{N_R} v_{i,j} r_j \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{N_R} v_{i,j} r_j \quad (4.4)$$

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

触媒内の温度分布は、気相と固相濃度分布と同様に近似したチャネルにおいて気固2相での伝熱を考慮した。気相では式(4.5)に示す疑似2次元の移流方程式でモデル化した。気相と触媒層の間の伝熱量($\alpha S_g(T_{\text{surf}} - T_g)$)は熱伝達率(α)、比表面積および気相の温度(T_g)と触媒表面の温度(T_{surf})をよって与えた。また、触媒表面での熱伝達率はNusselt数(Nu)、等価水力直径(d)、および気相の熱伝導率(λ)を用いて算出し、Nusselt数は式(4.6)により与えた^[6]。触媒層の温度(T_s)は、 ρ_s を触媒密度、 c_s を触媒比熱、 r を半径方向の位置、 λ_s を触媒層の熱伝導率とした式(4.7)に示す非定常一次元熱伝導方程式で与えた。また、ガス密度の変化による流速の変化は式(4.8)を用いて算出し、式中の ρ_g は気相の密度である。式中の各種熱物性値はNIST^[8]から取得した。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g h_g) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_g u_z h_g) = \alpha S_g(T_{\text{surf}} - T_g) \quad (4.5)$$

$$Nu = 3.66 + \frac{0.0668Gz}{1 + 0.04Gz^{0.667}} \quad (4.6)$$

$$\rho_s c_s \frac{\partial}{\partial t}(T_s) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_s r \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g) = \frac{\partial}{\partial z}(\rho_g u_z) \quad (4.8)$$

4.3.2 反応速度式

上記の方程式中に生成項として与えた化学反応および化学反応速度式を表4.1および4.2に示す。反応速度式中の頻度因子(A_j)および活性化エネルギー(E_j)は3章で決定した値を用いた。

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動
に対するNGCC排ガス処理の運転方法

表 4.1 素反応スキーム

反応名	化学反応式	式番
NH ₃ 吸着	$V^{5+}\text{-OH} + \text{NH}_3 \rightarrow V^{5+}\text{-OH-NH}_3$	(4.9)
NH ₃ 脱離	$V^{5+}\text{-OH-NH}_3 \rightarrow V^{5+}\text{-OH} + \text{NH}_3$	(4.10)
NH ₃ 酸化	$4V^{5+}\text{-OH-NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 4V^{5+}\text{-OH} + 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	(4.11)
NO 酸化	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	(4.12)
NO 脱硝	$V^{5+}\text{-OH-NH}_3 + \text{NO} + V^{5+}=\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + V^{5+}\text{-OH} + V^{4+}\text{-OH}$	(4.13)
NO ₂ 脱硝	$8V^{5+}\text{-OH-NH}_3 + 6\text{NO}_2 + 8V^{5+}=\text{O} \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + 8V^{5+}\text{-OH} + 8V^{5+}=\text{O}$	(4.14)
ファスト脱硝	$2V^{5+}\text{-OH-NH}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2 + 2V^{5+}=\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2V^{5+}\text{-OH} + 2V^{5+}=\text{O}$	(4.15)
表面酸化 (O ₂)	$4V^{4+}\text{-OH} + \text{O}_2 \rightarrow 4V^{5+}=\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	(4.16)
表面酸化 (NO ₂)	$2V^{4+}\text{-OH} + \text{NO}_2 \rightarrow 2V^{5+}=\text{O} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	(4.17)
表面酸化 (CO ₂)	$2V^{4+}\text{-OH} + \text{CO}_2 \rightarrow 2V^{5+}=\text{O} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	(4.18)
表面還元 (H ₂ O)	$4V^{5+}=\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4V^{4+}\text{-OH} + \text{O}_2$	(4.19)
H ₂ O 吸着	$V^{5+}\text{-OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow V^{5+}\text{-OH-H}_2\text{O}$	(4.20)
H ₂ O 脱離	$V^{5+}\text{-OH-H}_2\text{O} \rightarrow V^{5+}\text{-OH} + \text{H}_2\text{O}$	(4.21)

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動
に対するNGCC排ガス処理の運転方法

表 4.2 反応速度式と式中の係数

反応名	反応速度式	A_j [a], [b], [c]	E_j kJ/mol
NH ₃ 吸着	$r_{\text{NH}_3\text{ads}} = A_{\text{NH}_3\text{ads}} C_{\text{S,NH}_3} (1 - \theta_{\text{NH}_3} - \theta_{\text{H}_2\text{O}})$	4.00×10^0 [a]	NA
NH ₃ 脱離	$r_{\text{NH}_3\text{des}} = A_{\text{NH}_3\text{des}} \exp\left(-\frac{E_{\text{NH}_3\text{des}}}{RT_s}\right) \theta_{\text{NH}_3}$	7.02×10^3 [b]	56.0
NH ₃ 酸化	$r_{\text{NH}_3\text{ox}} = A_{\text{NH}_3\text{ox}} \exp\left(-\frac{E_{\text{NH}_3\text{ox}}}{RT_s}\right) \theta_{\text{NH}_3} (C_{\text{S,O}_2}/0.08)^{0.5}$	2.88×10^2 [a]	77.4
NO 酸化	$r_{\text{NOox}} = A_{\text{NOox}} \exp\left(-\frac{E_{\text{NOox}}}{RT_g}\right) C_{\text{g,NO}} C_{\text{g,O}_2}^{0.5}$	5.35×10^4 [a]	61.7
NO 脱硝	$r_{\text{NO}} = A_{\text{NO}} \exp\left(-\frac{E_{\text{NO}}}{RT_s}\right) \theta_{\text{NH}_3} \theta_{\text{V}^{5+}=\text{O}} C_{\text{S,NO}}$	4.00×10^3 [a]	20.0
NO ₂ 脱硝	$r_{\text{NO}_2} = A_{\text{NO}_2} \exp\left(-\frac{E_{\text{NO}_2}}{RT_s}\right) \theta_{\text{NH}_3} \theta_{\text{V}^{5+}=\text{O}} C_{\text{S,NO}_2}$	8.00×10^3 [a]	45.0
ファスト 脱硝	$r_{\text{fast}} = A_{\text{fast}} \exp\left(-\frac{E_{\text{fast}}}{RT_s}\right) \theta_{\text{NH}_3} \theta_{\text{V}^{5+}=\text{O}} C_{\text{S,NO}} C_{\text{S,NO}_2}$	4.00×10^5 [c]	30.0
表面酸化 (O ₂)	$r_{\text{surfox(O}_2)} = A_{\text{surfox(O}_2)} \exp\left(-\frac{E_{\text{surfox(O}_2)}}{RT_s}\right) (1 - \theta_{\text{V}^{5+}=\text{O}}) C_{\text{S,O}_2}^{0.25}$	6.00×10^1 [a]	61.2
表面酸化 (NO ₂)	$r_{\text{surfox(NO}_2)} = A_{\text{surfox(NO}_2)} \exp\left(-\frac{E_{\text{surfox(NO}_2)}}{RT_s}\right) (1 - \theta_{\text{V}^{5+}=\text{O}}) C_{\text{S,NO}_2}^{0.5}$	4.82×10^{-1} [a]	10.0
表面酸化 (CO ₂)	$r_{\text{surfox(CO}_2)} = A_{\text{surfox(CO}_2)} \exp\left(-\frac{E_{\text{surfox(CO}_2)}}{RT_s}\right) (1 - \theta_{\text{V}^{5+}=\text{O}}) C_{\text{S,CO}_2}^{0.5}$	3.60×10^2 [a]	52.4
表面還元 (H ₂ O)	$r_{\text{surfired(H}_2\text{O)}} = A_{\text{surfired(H}_2\text{O)}} \exp\left(-\frac{E_{\text{surfired(H}_2\text{O)}}}{RT_s}\right) \theta_{\text{V}^{5+}=\text{O}} C_{\text{S,H}_2\text{O}}^{0.5}$	3.60×10^{-3} [a]	12.4
H ₂ O 吸着	$r_{\text{H}_2\text{Oads}} = A_{\text{H}_2\text{Oads}} C_{\text{S,NH}_3} (1 - \theta_{\text{NH}_3} - \theta_{\text{H}_2\text{O}})$	1.75×10^{-1} [a]	NA
H ₂ O 脱離	$r_{\text{H}_2\text{Odes}} = A_{\text{H}_2\text{Odes}} \exp\left(-\frac{E_{\text{H}_2\text{Odes}}}{RT_s}\right) \theta_{\text{H}_2\text{O}}$	1.97×10^8 [b]	96.0

[a] : (m³/(mol·s)), [b] : 1/s, [c] : (m⁶/(mol²·s))

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

4.4 数理モデルの検証

4.4.1 実験方法

NGCCの排ガスを模擬した条件下でのSCR触媒の挙動を、ハニカム触媒を挿入したガス流通型反応器を用い、3章と同一の試験装置を用いて調査した。図4.3に試験装置概略図を示す。ガスはボンベにて準備し、流量をマスフローコントローラおよび蒸発器に接続されたプランジャーポンプにより制御した。温度は反応器上流に設置されたゴールドイメージ炉によって制御し、K型熱電対（JIS規格：クラス2）にて反応器入口と出口で温度に変化がないことを確認した。反応器入口と出口におけるガス濃度はフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR：ベスト測器）を用いて測定した。また、触媒は3章で反応速度を決定したのと同じの市販のハニカム形状SCR触媒を用いた。

試験条件を表4.3に示す。入口ガスの組成はNGCC排ガス組成を参考に決定した。実際のNGCCシステムの空間速度の範囲では、反応器出口の NH_3 と NO_x の濃度はFT-IRの検出限界に近い値となるため、ガス流量は、実際のNGCC運転時の空間速度の約2倍に設定した。また、試験では試験開始と同時に NH_3 を反応器に流通させた。

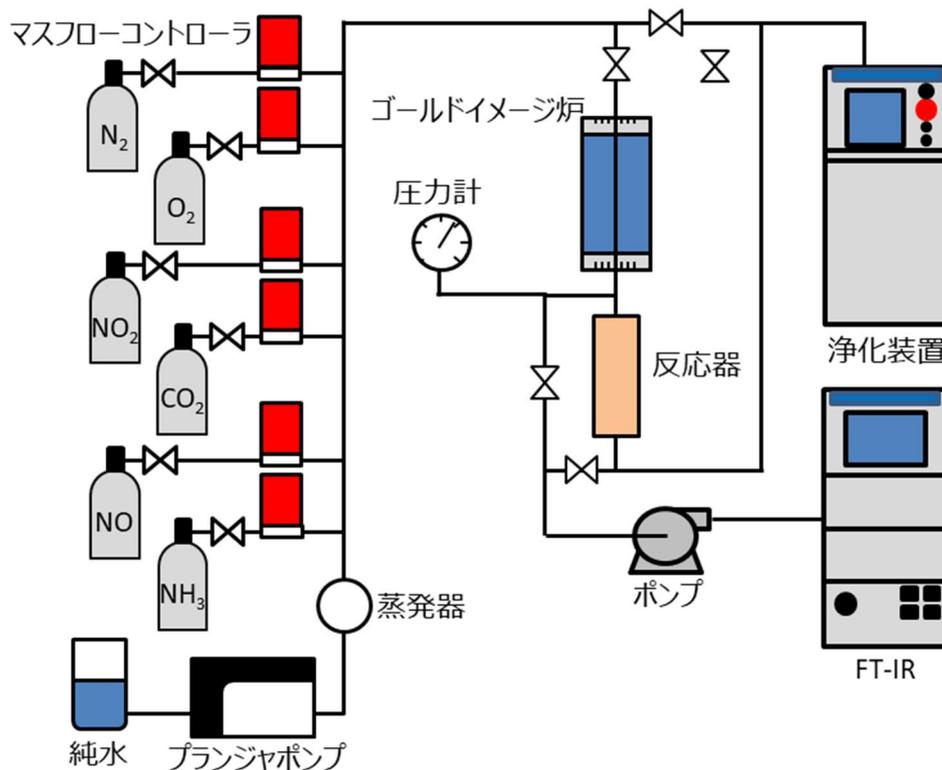


図 4.3 試験装置概略図

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

表 4.3 ガスタービン実機を想定したガス条件

		定格条件	部分負荷条件	高 NO ₂ 条件
温度 °C		359	310	310
空間速度 h ⁻¹		4.47×10 ⁴	2.18×10 ⁴	2.18×10 ⁴
ガス組成	N ₂ vol%	balance	balance	balance
	O ₂ vol%	11.8	13.8	13.8
	H ₂ O vol%	9.00	6.30	6.30
	CO ₂ vol%	4.20	3.30	3.30
	NO _x ppm	120	195	195
	NO ₂ /NO _x -	0.170	0.650	0.850
	NH ₃ ppm	120	254	254

4.4.2 数値モデルの妥当性の確認

各 NGCC 運転モードにおける試験と数値モデルを用いた計算から得られた反応器入口と出口ガス組成の時間変化を図 4.4a) ~4.4c) に示す。図中の実験および数値モデルより得られた結果は、NH₃ を流通させた時間を基準 (0 分) として、流通前 (~0 分) は反応器入口での NO_x と NH₃ の濃度を、流通後は反応器出口での NO_x と NH₃ の濃度を示す。図 4.4a) および 4.4c) より、3 章で決定した反応速度式を組み込んだ数値モデルは NGCC の定格条件と高 NO₂ 条件での試験の結果を精度よく模擬可能である。一方、図 4.4b) に示す部分負荷条件では試験と数値モデルの NH₃ の濃度変化に差異がみられ、数値モデルは NH₃ スリップを過大評価する傾向であった (+16 ppm)。この差異は、3 章で決定した反応速度式に起因するものであり、16 ppm の誤差は無視できないものの、実験と数値モデルの差異は NH₃ と NO_x の反応量で評価すべきである。部分負荷条件での NH₃ 濃度の予測精度を反応量で評価すると相対誤差は-8.1%であった。同様に、同条件の NO₂ の実験と数値モデルの差異を反応量と比較すると相対誤差は-9.1%であった。また、図 4.4c) に示す高 NO₂ 条件での SCR 触媒出口における NO₂ 濃度の相対誤差は +6.4%となった。すべての試験と数値モデルでの相対的な反応量の差異は-2.8%であり、比較的対称的な差異の分布を示す。以上の差異に関する検討から、数値モデルと実験の結果の差異最大で±10%程度であるものの、脱硝触媒の性能を評価するためには十分な精度であると判断した。

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動
に対するNGCC排ガス処理の運転方法

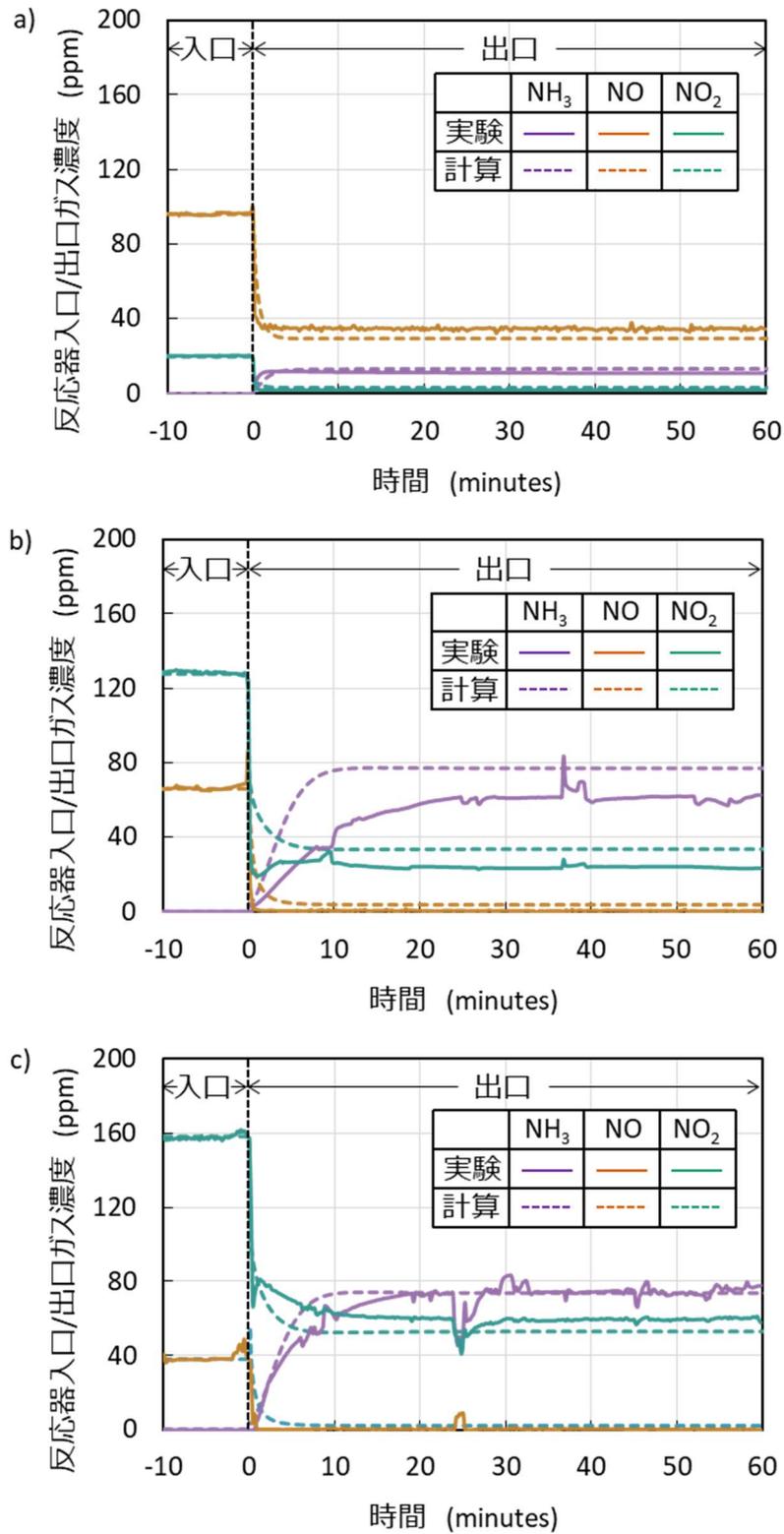


図 4.4 試験と数値モデルにより得られた a) 定格条件, b) 部分負荷条件, c) 高 NO₂ 条件での反応器出口ガス濃度の変化

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

4.5 実機運転モードでの性能評価

電力の需要と供給を一致させるために、NGCCでは「調整力」としての役割が期待されており、分単位での出力負荷の増減は中央給電指令室からのオンライン指令に基づき変更される。現在の日本の大規模集型のエネルギーシステムでは、太陽光発電や風力発電等の非同期電源の発電量の変動は発電機の慣性力で吸収可能である。そのため、NGCCの出力負荷の変化は電力需要のトレンドの変化に合わせた単調な増減が主である。SCR触媒に対して供給されるガス組成がステップ状に変化する際の NO_x 処理については、PI/PIDベースの NH_3 噴射量の制御により NO_x 排出量の抑制が可能であることが明らかとなっており、NGCCプラントでは経験的なPI/PIDベースの制御が用いられている^[9,10]。

そのため、本論文では再生可能エネルギー大量導入時に、より俊敏な負荷追従運転が求められる、マイクログリッドで稼働するNGCC用の脱硝触媒について検討する。図4.5にカリフォルニア州 Sentinel Energy 発電所管内でのピーク需要に対応するために設置された、航空機転用型ガスタービン (LSM100) の出力負荷の経時変化を示す^[11]。同図より、自動発電制御 (AGC) により分単位での出力負荷の変動があり、日没の時間帯のため、風力発電の出力負荷の変動を吸収するための負荷追従運転であると考えられている。今後、再生可能エネルギーによる発電量の占める割合が多い系統では同様の運転パターンの増加が見込まれるため、 NO_x の処理が最も困難となる分単位で出力負荷が変動するNGCCのSCR触媒について検討する。

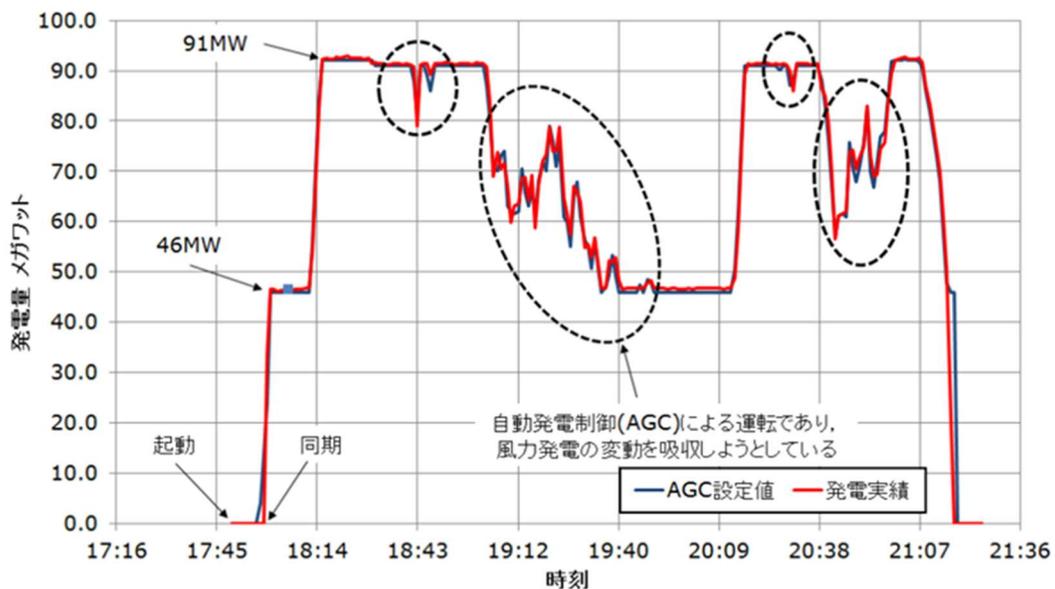


図 4.5 カリフォルニア州 Sentinel Energy 発電所での航空機転用型ガスタービン (LSM100) による風力追従運転プロファイル^[11]

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

4.5.1 運転条件

SCR 触媒の性能評価に向けて、隠れマルコフモデルを用いて仮想的な運転モードを作成した。図 4.6a) と 4.6b) に隠れマルコフモデルの概要図を示す。図中の黒字は状態を示し、赤文字は遷移確率および出力確率を示す。電力の需給関係により出力負荷のトレンドが変動するため、出力帯を隠されている状態とした。SCR 触媒の性能評価のための「現行」と「将来」の運転モードはそれぞれ 10 日分 (240 時間) を作成し、性能を評価した。図 4.7a) と b) に初期の 5 時間 (300 分) の NGCC の仮想の運転モードを示す。SCR 触媒で処理する NO_x はガスタービンの燃焼器で発生し、組成は出力負荷に影響を受ける。そのため、SCR 触媒の性能の評価にはガスタービンの負荷変動速度によるガス組成の変化を評価する必要がある。一方、発電所でガスタービンが単独で用いられることは少なく、発電効率の観点からコンバインドサイクルでの運用が一般的であるため、出力負荷は通常 NGCC 全体で表現され、ガスタービン単体で評価されることは少ない。そのため、本研究では Jordal ら^[12]の出力負荷比を用いて、ガスタービンの負荷変動率を NGCC の負荷変動率に換算して整理した。表 4.4 に各ガスタービンの出力負荷における NGCC の出力と SCR 触媒へ供給されるガス条件を示す。「現行」の運転モードにおける NGCC の最小出力負荷は 45% であり、「将来」の運転モードでの NGCC の最小出力負荷の目標は 30% である。そのため、出力負荷 30% での NGCC 運転に関する一貫したデータが文献に存在しないため、既存のデータを線形外挿することでガス組成 (NO_x を除く) を推定した^[12]。 NO_x の排出量 ($\text{kg-NO}_x/\text{s}$) は出力負荷に対して変化が少なく、ガス流量の少ない低負荷時には NO_x 濃度が上昇すると報告されているため、低出力負荷時の NO_x 濃度は定格運転での NO_x 排出量を基準に、ガス流量から算出した^[1, 13]。 NO_2/NO_x 比はガスタービンの出力に対する NO_2 割合のデータから NGCC の出力負荷が 100% から 30% に低下する間に 0.1 から 0.85 まで直線的に増加すると仮定した^[14]。実際の NGCC では、負荷追従運転時に HRSG の熱慣性が SCR 触媒の入口ガス温度に影響を与えるものの、このような熱慣性はプラント固有のものであるため、本研究では無視した。温度以外のパラメータはガスタービンの出力負荷によって決まるため、熱慣性を無視した負荷変動条件は SCR 触媒の性能を評価する上で十分に現実的であると考えられる。SCR 触媒のサイズは、現行 NGCC の SCR 触媒を模して、長さを 30 cm、ピッチを 36 cpsi、定格運転時の空間速度を $2.0 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ とした^[15]。

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動
 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

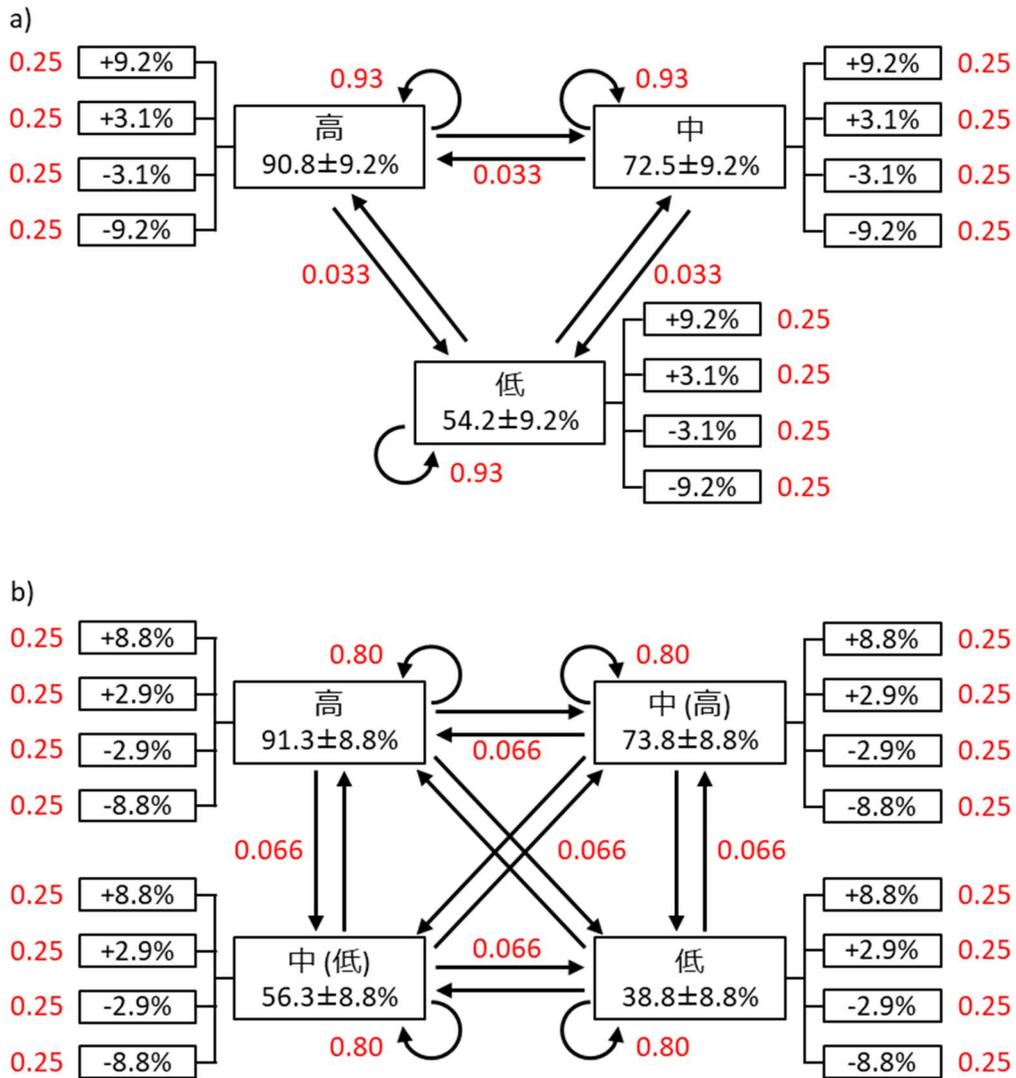


図 4.6 a) 「現行」と b) 「将来」運転モードの隠れマルコフモデルの概要

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動
に対するNGCC排ガス処理の運転方法

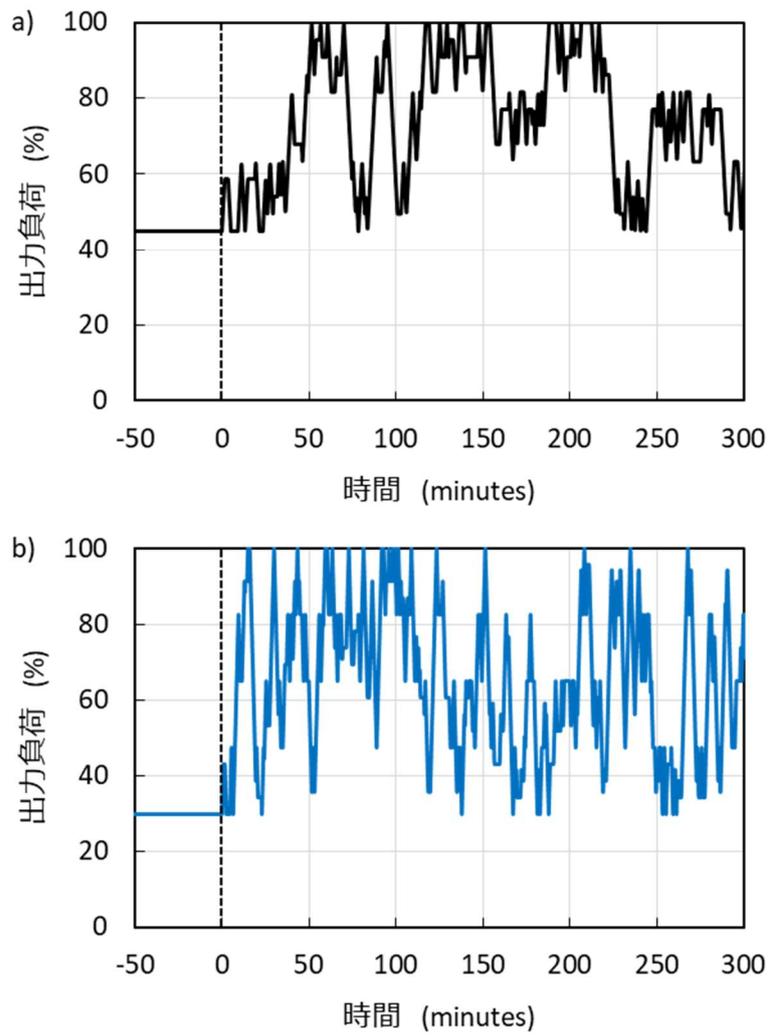


図 4.7 隠れマルコフモデルにより作成した a)「現行」と b)「将来」の NGCC の仮想的な運転モードの初期の 5 時間分

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

表 4.4 ガスタービン出力負荷に対する NGCC 負荷およびガス組成

ガスタービンの 出力負荷 %	100	90	80	70	60	50	37.0	20.0	
NGCC の 出力負荷 %	100	91.7	83.1	74.5	65.8	56.9	45.2	30.0	
温度 °C	360	353	345	338	330	323	313	300	
空塔速度 $\times 10^3 \text{ h}^{-1}$	20.0	19.0	17.6	16.2	14.9	13.6	11.7	9.42	
ガス組成	N ₂ %	Balance							
	O ₂ %	11.9	11.9	12.0	12.2	12.3	12.6	12.9	13.3
	H ₂ O %	8.84	8.84	8.71	8.57	8.41	8.22	7.93	7.58
	CO ₂ %	4.22	4.22	4.15	4.08	3.99	3.89	3.74	3.55
	NO _x ppm	90.0	96.5	104	113	123	134	155	188
	NO ₂ /NO _x -	0.1	0.238	0.325	0.413	0.500	0.588	0.701	0.850

4.5.2 アンモニア噴射量

反応速度が既知の場合には排気ガス中の NO_x の量に対応して、化学量論的に最適な NH₃ の噴射量の算出が可能であるものの、実際にはハニカム触媒での物質輸送の影響を考慮してある程度余分な NH₃ が噴射される。しかしながら、NH₃ を過剰に噴射すると、未反応の NH₃ が触媒を通過して大気中に放出（アンモニアスリップ）されてしまう。NH₃ の排出は、環境や人の健康に悪影響を及ぼすため、規制の対象にもなっている^[6]。したがって、NH₃ 噴射量の制御は、NO_x 排出量の削減と NH₃ 排出量の削減のバランスの観点で重要である。図 4.8 に各出力負荷で定常状態のときに SCR 触媒出口の NO_x 濃度が規制値（4 ppm）となるガス中 NO_x 濃度に対する NH₃ 濃度の割合（NH₃/NO_x 比）を示す。各出力負荷におけるプロットは反応器出口の NO_x 濃度が 4 ppm となる NH₃ 濃度を数理モデルによって探索した結果である。この値は必要最小限の NH₃ 注入量であるため、アンモニアスリップの最小化が期待できる。図 4.8 において、出力負荷を 100% から 80% に下げたときに NH₃/NO_x 比がわずかに減少するのは、NGCC の出力負荷の減少に伴って温度が低下するためである。この温度低下により、触媒表面への吸着 NH₃ 量が増加し、脱硝反応がより効率化される。一方、出力負荷が 80% 以下になると、NH₃ の吸着量増加の効果が排ガス中の NO_x および NO₂/NO_x 比の増加に打ち消され、NH₃ の注入量を増やす必要がある。数理モデルでは、出力負荷の変動に合わせて、図 4.8 に示す NH₃ を反応器入口ガス条件として与えた。実際の NGCC では、ガスタービンからの排ガスが SCR 触媒に到達するまでの時間や、NO_x 計測システムの応答遅れなどを考慮する必要があるものの、これらの過渡的な応答の影響はほぼ同じ大きさ（数十秒）で互いに相殺されるため、本研究では無視した。

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

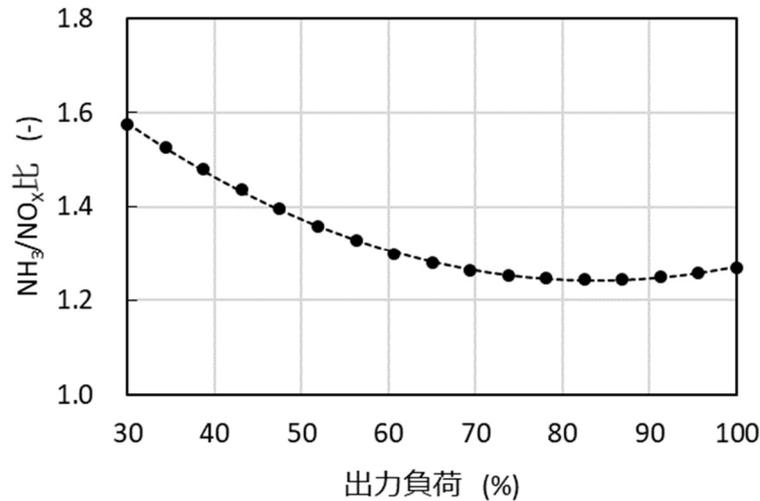


図 4.8 NGCC 出力負荷に対する触媒出口 NO_x 濃度が 4 ppm となる NH₃/NO_x

4.5.3 実機運転モード下での脱硝触媒の性能予測

図 4.9a) と 4.9b) に図 4.7a) と 4.7b) で想定した「現行」と「将来」の運転モードにおける SCR 触媒出口の NH₃ と NO_x 濃度の時間変化を示す。一般的に、どちらの運転モードにおいても出力負荷が増加すると NO_x 濃度が低下し、アンモニアスリップが増加した。逆に、出力負荷が減少すると NO_x 濃度が上昇し、アンモニアスリップが減少した。「現行」と「将来」の運転モードにおける NO_x と NH₃ の SCR 触媒出口平均濃度はそれぞれ 4.36 ppm と 6.08 ppm であった。図 4.9a) と 4.9b) より、図 4.8 に示した最適な比率でアンモニアを注入したにもかかわらず、NO_x 濃度が頻繁に 4 ppm を超えている結果となった。NO_x 濃度が基準値を超える原因は、NH₃ 注入量を変更してから、アンモニア吸着が SCR 触媒内で定常濃度に達するまでの時間に差があるためと予測される。出力負荷減少時、NH₃ 吸着速度が気相中の NO_x の増加量よりも遅い場合、出力負荷の減少前に触媒に吸着した NH₃ により NO_x を処理するものの、負荷変動速度が速すぎると、吸着していた NH₃ が枯渇して SCR の性能が低下する。NGCC 用の脱硝触媒では空間速度が大きく、ガスが触媒を通過する時間は 1 秒未満であるため、NH₃ 吸着の枯渇が瞬間的であっても、NO_x を処理しきれない。

アンモニアスリップの増加は NO_x 排出量の増加と同様のメカニズムで生じる。出力負荷が増加すると、排気ガス中の NO_x 量が減少し、NH₃ の注入量が減少する。しかしながら、出力負荷増加前に吸着していた NH₃ は触媒表面に吸着したままである。NH₃ 平衡吸着量は温度が高いほど減少するため、ガス温度の高くなる出力負荷増加時は触媒から NH₃ が脱離し、アンモニアスリップが増加する。

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

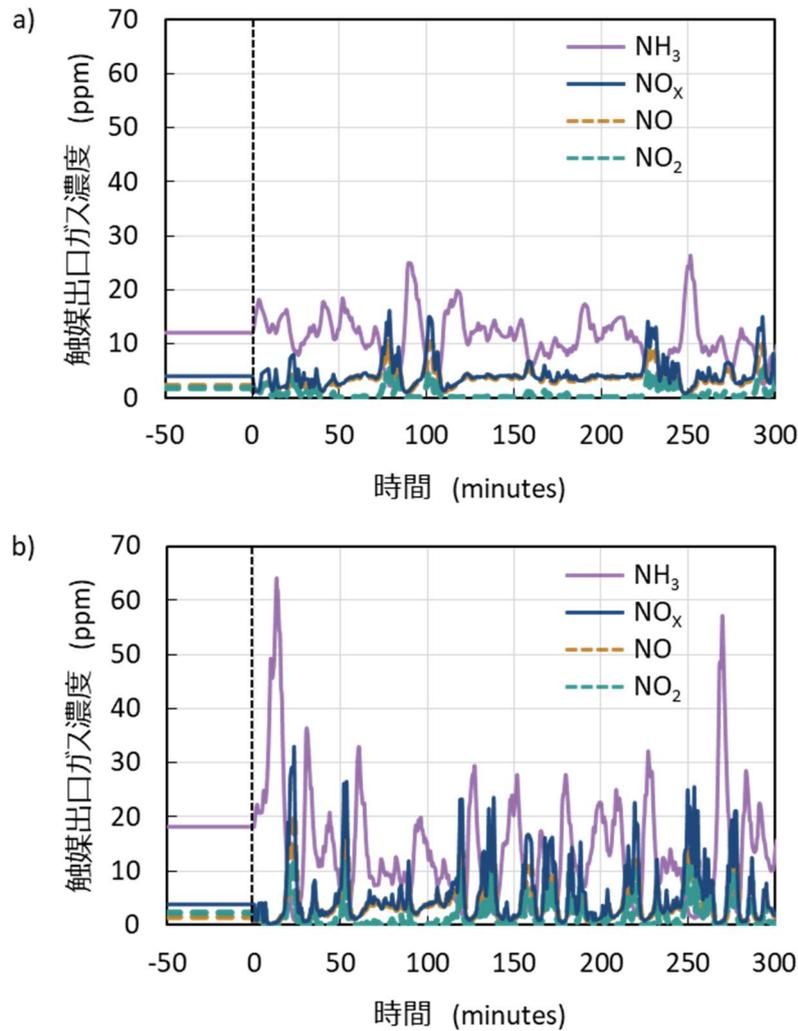


図 4.9 a)「現行」と b)「将来」の仮想的な運転モードでの触媒出口 NH₃ と NO_x 濃度

4.5.4 非定常条件下での軸方向の NH₃ 吸着分布

図 4.10 に数理モデルにより求めた「現行」と「将来」での、最高負荷時 (100%) と最低負荷時 (「現行」: 45.2%, 「将来」 30%) の定常状態の NH₃ 被覆率 (吸着量) の触媒軸方向の分布を示す。同図より、NH₃ 吸着量は雰囲気ガス温度が低い低負荷時ほど増加し、NH₃ 濃度の低い下流ほど減少する傾向にある。非定常的な動作雰囲気下では NH₃ 吸着量も雰囲気ガスの温度や濃度に応じて非定常的に変化し、脱硝反応の反応速度へ影響するため、脱硝性能低下要因の探索にあたっては NH₃ 吸着量の分布に着目する必要がある。

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動
 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

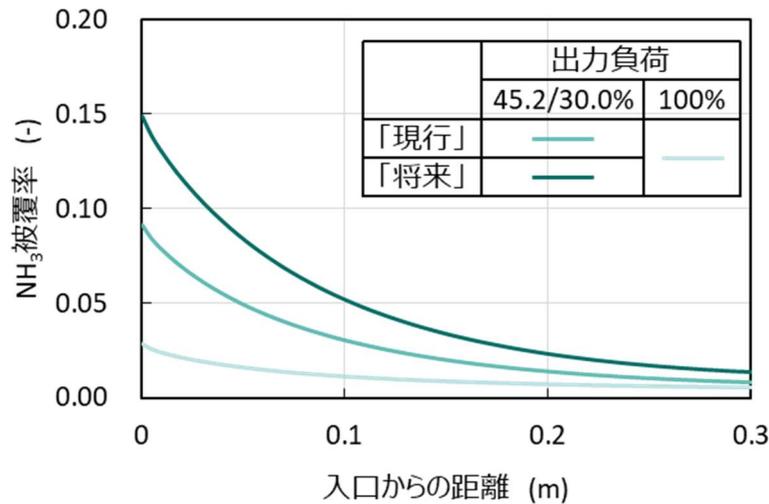


図 4.10 各出力負荷における NH₃ 吸着量の触媒軸方向分布

出力負荷が変動した場合に SCR 触媒の性能が低下するメカニズムをより詳細に評価するため、負荷変動時のハニカム形状 SCR 触媒の軸方向分布での NH₃ 吸着量の分布を数理モデルにより予測した。図 4.11a) と 4.11b) に「現行」の運転モードでの出力変動速度（ランプレート：8.8 %/min）で出力負荷の減少時と増加時の触媒軸方向における NH₃ 吸着量の分布を示す。いずれの場合も、初期状態を定常状態とし、NH₃ の吸着量は負荷変動後の定常値で正規化した。また、空間速度が大きいいため、SCR 触媒の温度は負荷変動の 1～2 分で定常状態に達し、軸方向の温度分布も無視可能な範囲であった。温度の傾向から、吸着した NH₃ 吸着量の議論にあたっては、SCR 触媒内の軸方向の温度分布を考慮する必要はない。

図 4.11a) より、出力負荷の減少に伴い、SCR 触媒の入口部では NH₃ 吸着量が増加し、SCR 触媒の出口部に向かって NH₃ 吸着量が減少した。入口部での増加は出力負荷の減少に伴う温度の低下により、NH₃ の平衡吸着量が増加するためである。出口付近での NH₃ 吸着量の減少は上流でアンモニアが吸着され、出口付近で NH₃ 濃度が減少したためである。図 4.11b) での入口部での吸着 NH₃ の減少は、出力負荷の増加に伴う温度上昇によって NH₃ が脱離したためと予測され、出口付近での NH₃ 吸着量の増加は入口部で脱離した NH₃ が下流の触媒に再吸着したためである。

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動
に対するNGCC排ガス処理の運転方法

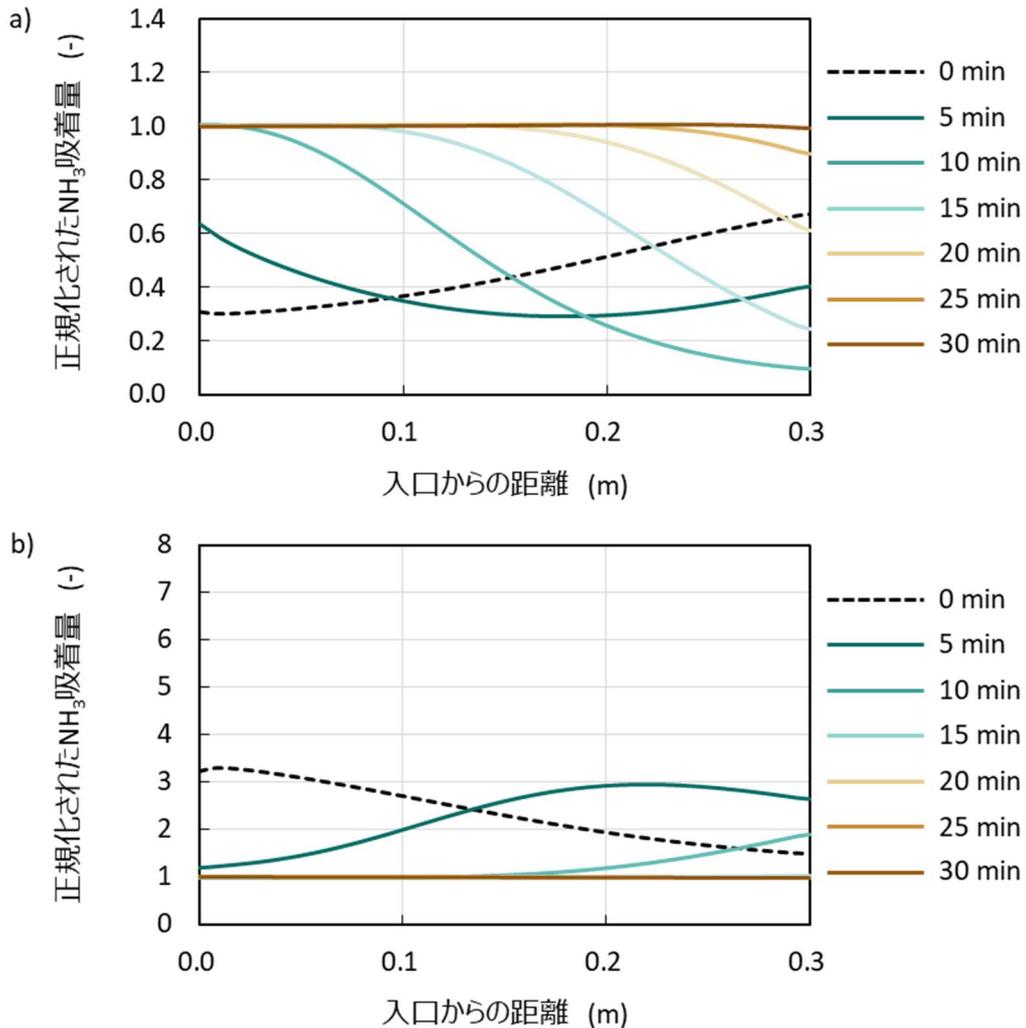
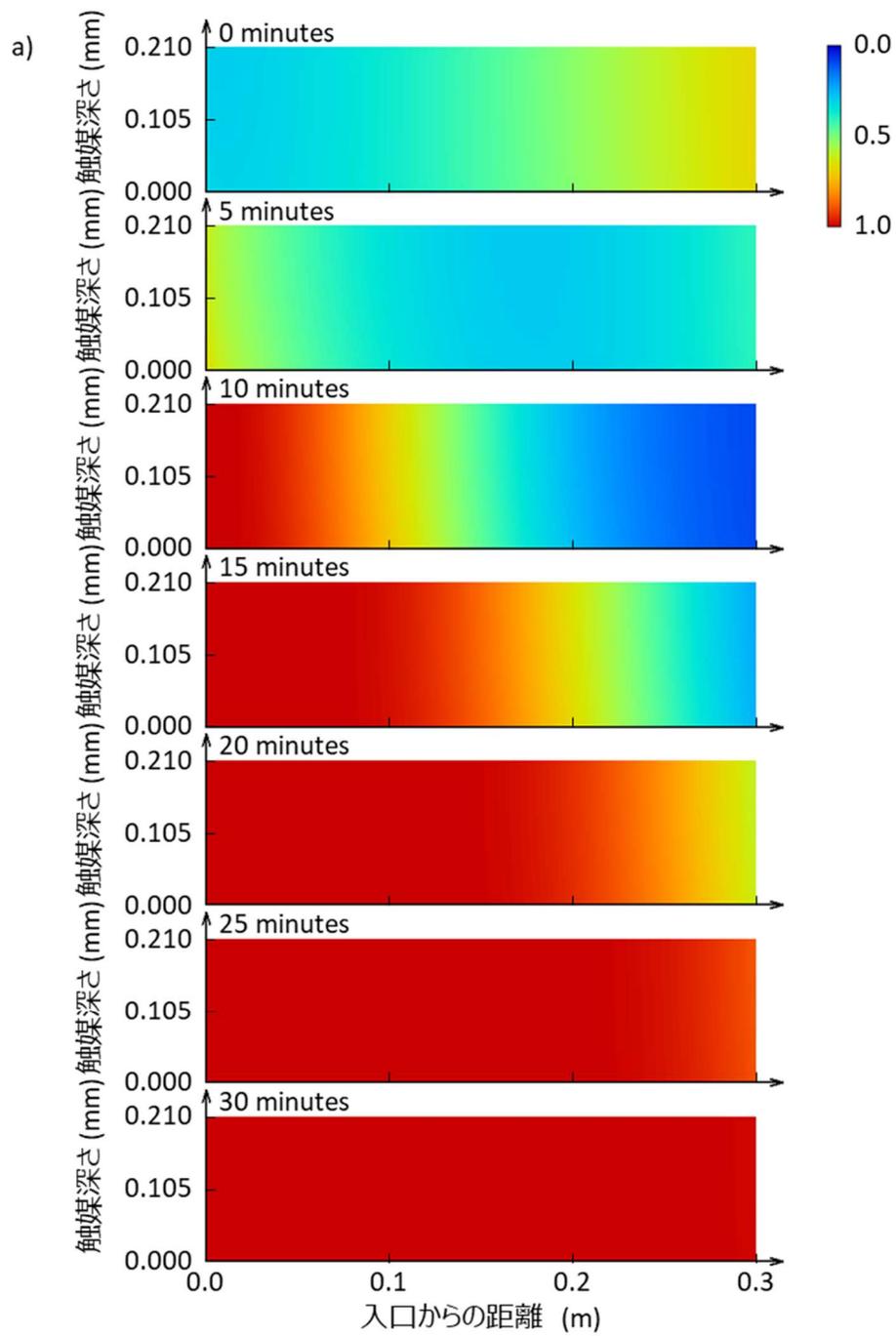


図 4.11 「現行」の負荷変動速度 (8.8%/min) で出力負荷の a) 低下時 (100→45.2%) と b) 増加時 (45.2→100%) の軸方向での NH₃ 吸着量の分布

図 4.12a) と 4.12b) に「現行」の運転モードでの出力変動速度(ランプレート:8.8%/min)で出力負荷の減少時と増加時の NH₃ 吸着量の分布を示す. いずれの場合も, 初期状態を定常状態とし, NH₃ の吸着量は負荷変動後の定常値で正規化した. 同図より, 「現行」の運転モードでは非定常条件下において, 触媒深さ方向の NH₃ 吸着量はほぼ均一であり, 軸方向の分布が NO_x 排出量とアンモニアスリップ量の支配的要因である. SCR 触媒の厚みおよびチャンネルの長さはそれぞれ 0.21 mm および 300 mm であり, 触媒深さ方向の物質輸送距離は短く, 触媒のガス主流方向と主流法線方向のアスペクト比が大きいためと考えられる.

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動
に対するNGCC排ガス処理の運転方法



第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動
 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

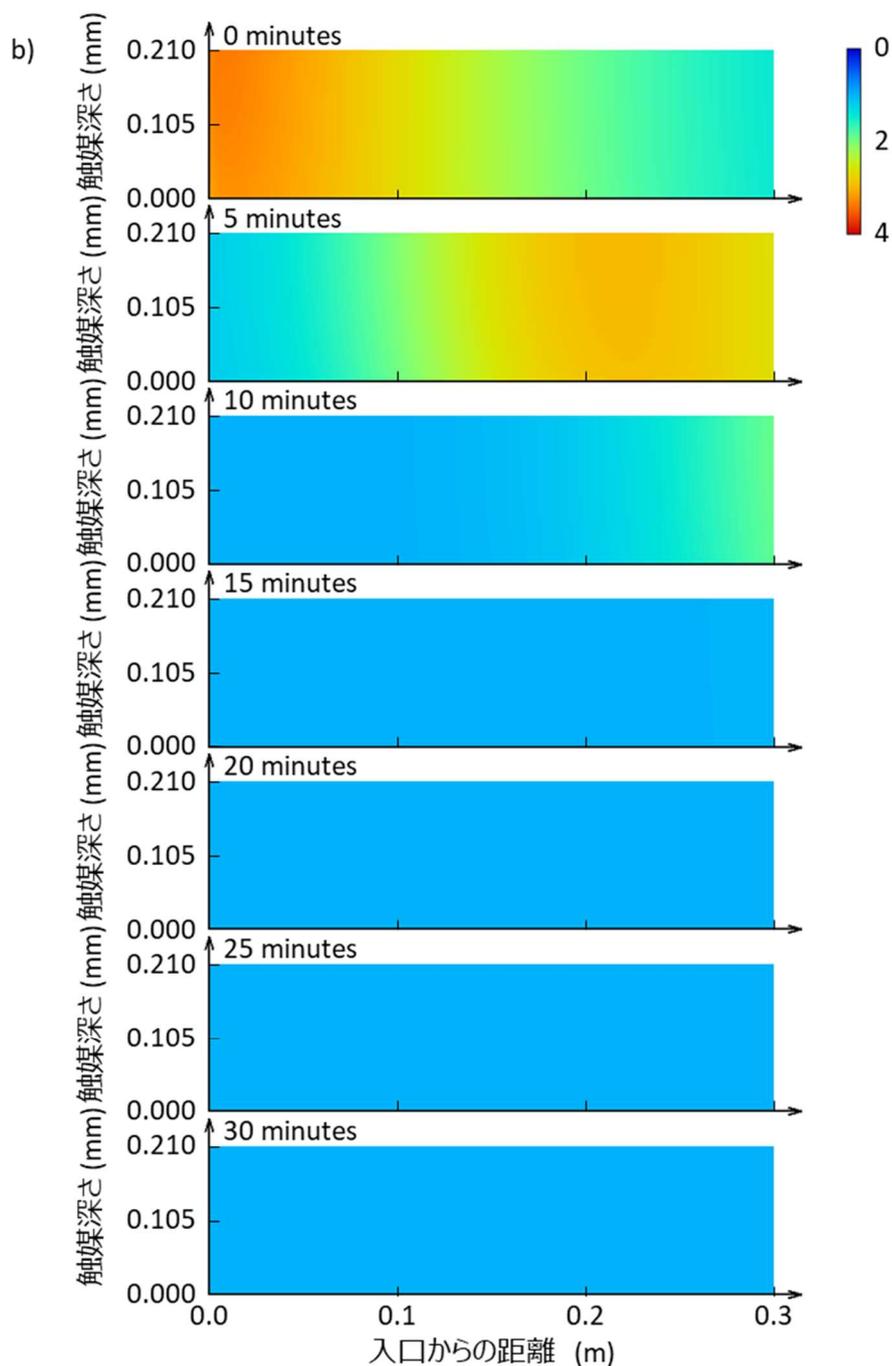


図 4.12 「現行」の負荷変動速度 (8.8%/min) で出力負荷の a) 低下時 (100→45.2%)
 と b) 増加時 (45.2→100%) の NH₃ 吸着量の分布

NH₃ 吸着量の他に触媒表面の状態も反応速度に関係するため、同条件におけるレドックスサイト中 V⁵⁺=O サイトの変化を確認した. 8.7%/min で出力負荷を 100%から 45.2%に下げたときと 45.2%から 100%へ上げたときの V⁵⁺=O の軸方向の分布を図 4.13a) と

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動
に対するNGCC排ガス処理の運転方法

4.13b) にそれぞれ示す。V⁵⁺=O は、NH₃ 吸着量と同様に負荷変動後の定常状態を基準に正規化した。図 4.11a) と 4.11b) に示す NH₃ の吸着分布と比べて、V⁵⁺=O 分布が定常状態に達するまでの時間に差はなく、変化速度は同程度であった。変化量を比べると NH₃ 吸着量の方が大きいいため、脱硝性能に対するレドックスサイトの影響は NH₃ 吸着量の影響よりも小さいと考えられる。

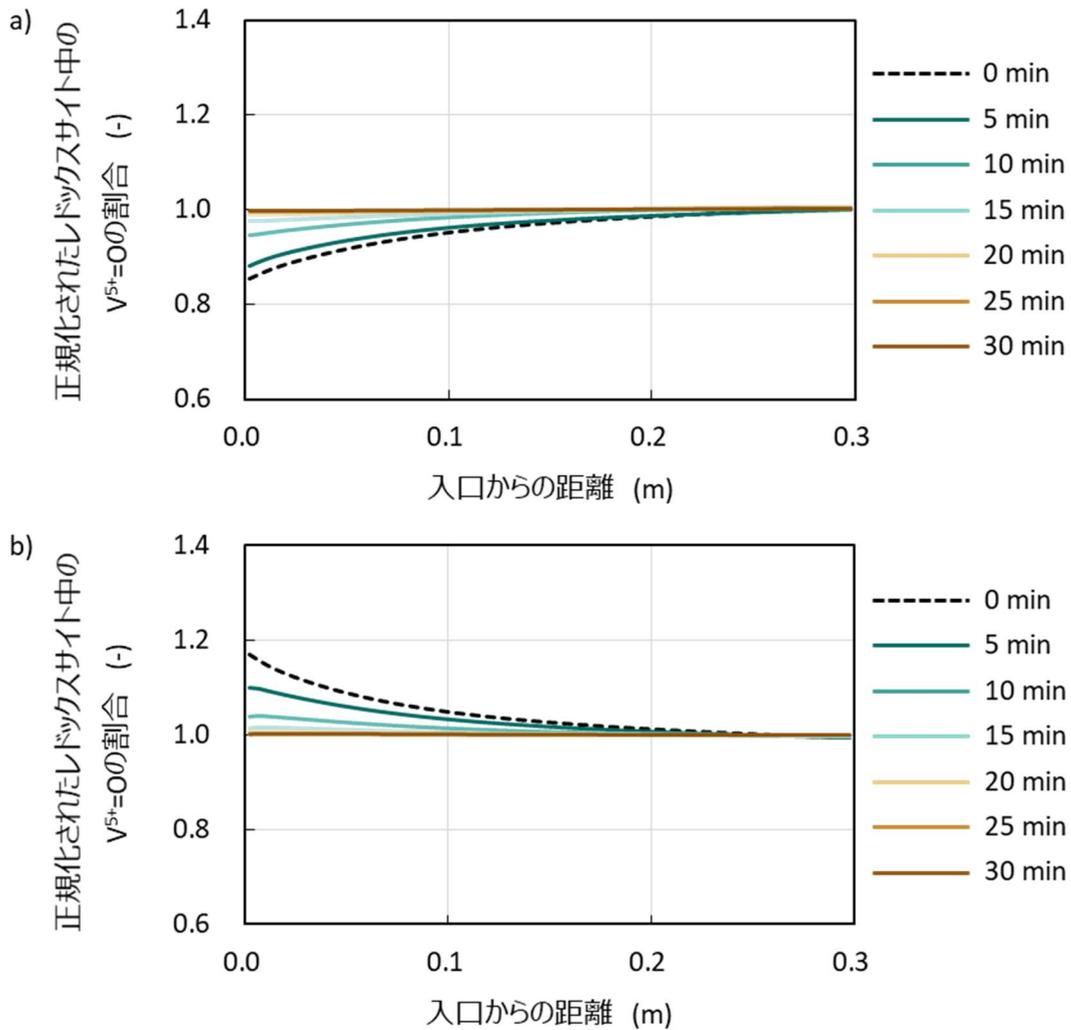


図 4.13 「現行」の負荷変動速度 (8.8%/min) で出力負荷の a) 低下時 (100→45.2%) と b) 増加時 (45.2→100%) の軸方向での V⁵⁺=O の分布

「将来」の運転モードでの出力負荷の変化を評価するために、「現行」と同様の方法で NH₃ 吸着量の変化を予測した。図 4.14a) と 4.14b) に 17.5%/min の負荷変動速度で出力負荷を 100% から 30% に減少させた場合と 30% から 100% に増加させた場合の NH₃ 吸着量の軸方向の分布を示す。「現行」の運転モードと同様に、負荷変化後に定常となった NH₃ 吸着量の分布で正規化した。「将来」での計算結果 (図 4.14a) と図 4.14b)) は「現行」

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

の運転モード（図 4.11a）と図 4.11b）と同様の傾向を示したものの変化量および変化速度が異なる。NH₃吸着量の大きな変動は図 4.8 に示す定常状態を基準に決定した NO_x に対する最適な NH₃噴射量からの逸脱を示す。そのため、図 4.9a) 4.9b) で得られたような NO_x 濃度とアンモニアスリップの増加は当然の結果である。また、同図より「将来」の運転条件においても負荷変動の開始から 30 分後には軸方向の分布が定常状態に近づいた。

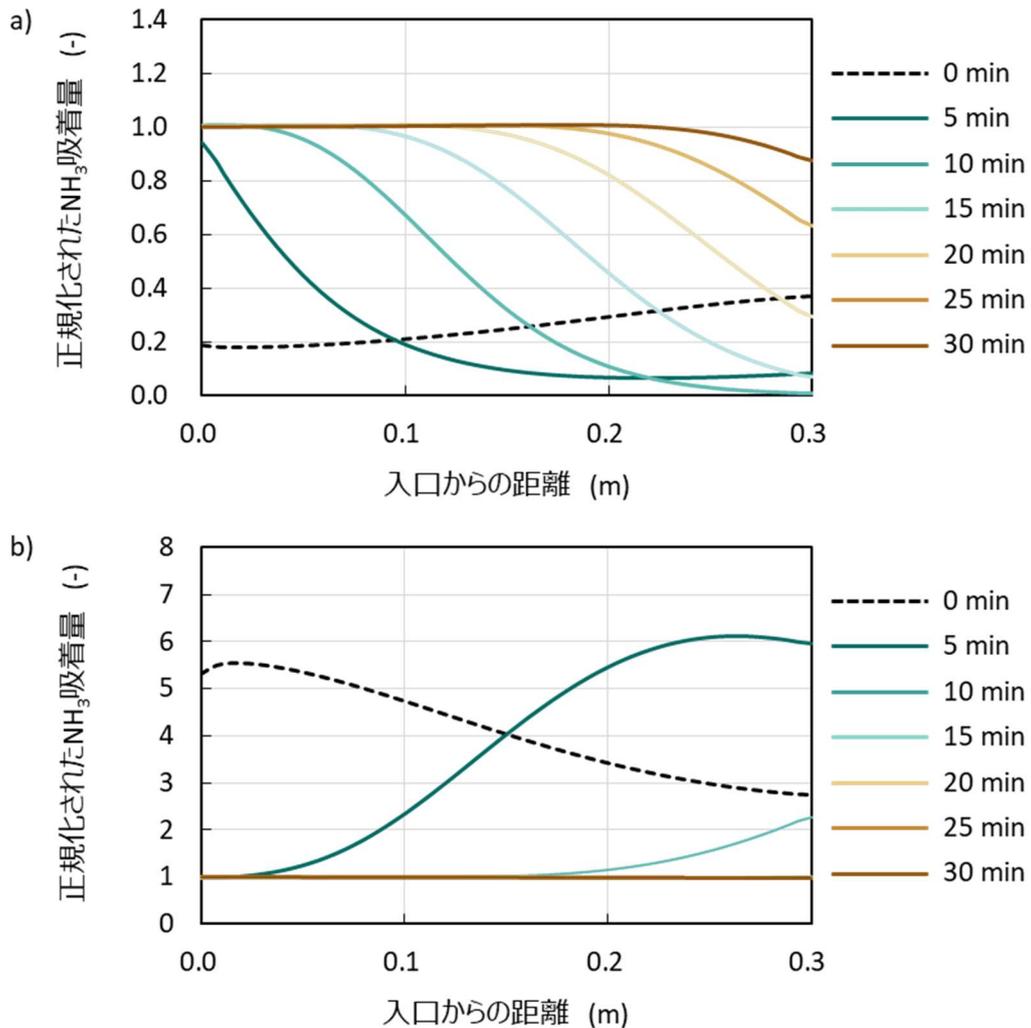
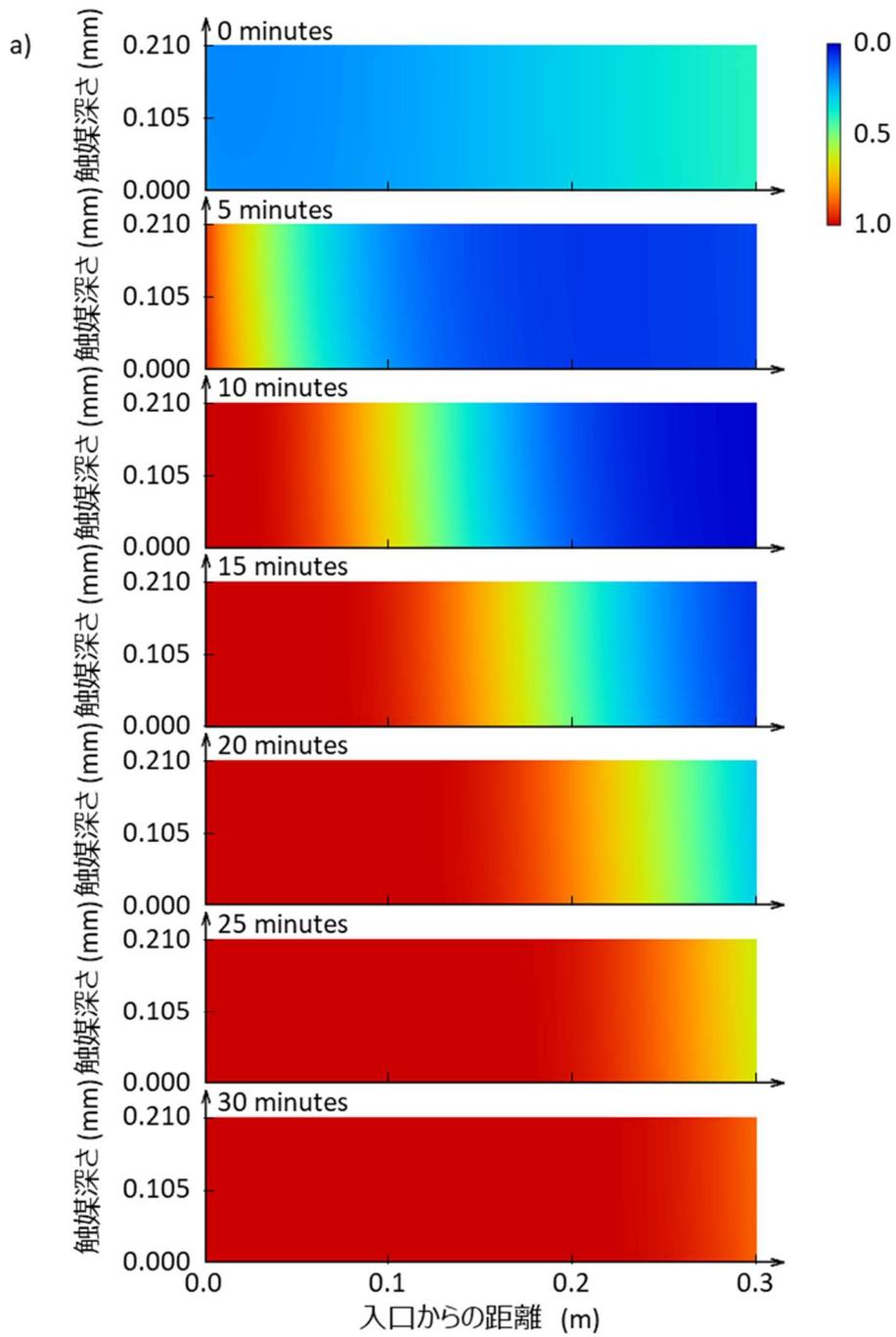


図 4.14 「将来」の負荷変動速度 (17.5%/min) で出力負荷の a) 低下時 (100→30.0%) と b) 増加時 (30.0→100%) の軸方向での NH₃ 吸着量の分布

図 4.15a) と 4.15b) に「将来」の運転モードでの出力変動速度(ランプレート:17.5%/min)で出力負荷の減少時と増加時の NH₃ 吸着量の分布を示す。いずれの場合も、初期状態を定常状態とし、NH₃ の吸着量は負荷変動後の定常値で正規化した。同図より、「将来」の運転モードでも非定常条件下において、触媒深さ方向の NH₃ 吸着量はほぼ均一であり、軸方向の分布が NO_x 排出量とアンモニアスリップ量の支配的要因である。

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動
に対するNGCC排ガス処理の運転方法



第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

図 4.14a) と 4.14b) と同条件における $V^{5+}=O$ の変化を図 4.16a) と 4.16b) にそれぞれ示す. $V^{5+}=O$ の量は負荷変動後の定常状態を基準に正規化した. 図 4.16a) と 4.16b) より, 「現行」の運転モードにおける $V^{5+}=O$ の分布と比べて変化量は大きいものの, 「将来」の条件における NH_3 吸着量の変化と比較すると変化量は小さい. NH_3 吸着量と $V^{5+}=O$ の量の変化量の関係から, NO_x 排出量とアンモニアスリップの増加の主要因は NH_3 の吸着・脱離反応の過渡的な応答によるものと考えられる. また, $V^{5+}=O$ の量は NH_3 以外のガスに依存し, NH_3 噴射による $V^{5+}=O$ の制御は困難であるため, アンモニアの吸着量の過渡的な応答のみに着目した.

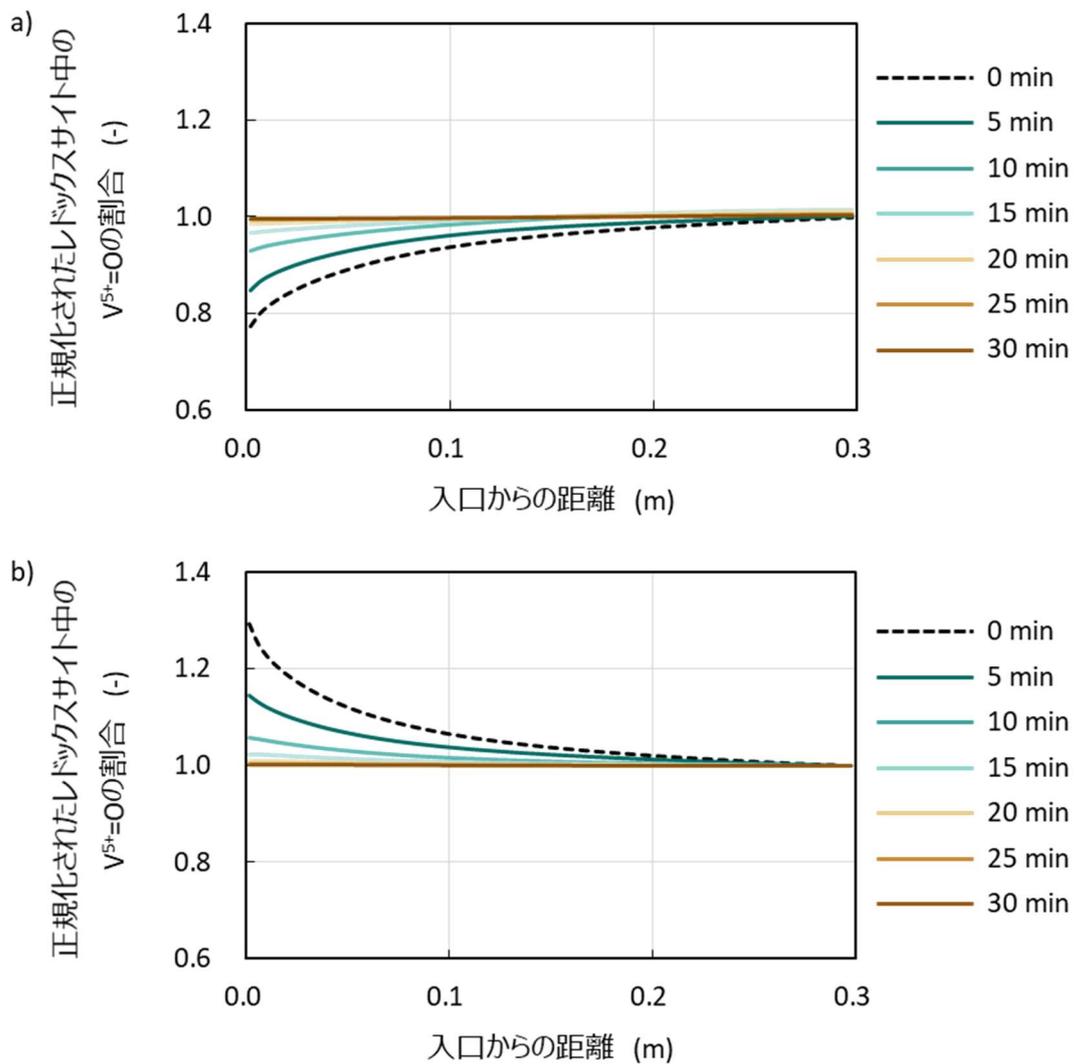


図 4.16 「将来」の負荷変動速度 (17.5%/min) で出力負荷の a) 低下時 (100→30.0%) と b) 増加時 (30.0→100%) の軸方向での $V^{5+}=O$ の分布

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

4.5.5 先制的なアンモニア噴射制御の検討

NO_x 排出量やアンモニアスリップの増加は、触媒における NH₃ 吸着反応の過渡的な挙動に起因すると考えられるため、NH₃ 噴射量を事前に（出力負荷が変化する前に）調整することで出力負荷が変動しても NO_x 排出量とアンモニアスリップの抑制が見込めると予測した。別の NH₃ 注入の調整方法として、不確実な出力負荷の予測を必要としない、出力負荷と出力負荷の瞬間的な変化率に基づく PI 制御も考えられるものの、これは純粹に経験則に基づいて NH₃ 吸着反応の過渡的な挙動を減少させるだけのため、本論文では先制的な NH₃ 噴射制御にのみ焦点を当てた。図 4.11 および図 4.14 と同一の方法で、出力負荷が変動する 0～5 分前に NH₃ 噴射量を変化させる先制的な NH₃ 噴射制御を検討した。図 4.17a) と 4.17b) に先制的な NH₃ 噴射制御の噴射量変更開始時間をパラメータとしたときの SCR 触媒出口における NO_x と NH₃ の平均濃度を示す。NO_x と NH₃ の平均濃度は負荷変動が始まってから触媒出口での NO_x と NH₃ 濃度が定常となる 2000 秒間の平均濃度である。図 4.17a) より、出力負荷が減少するときは NH₃ 噴射量を出力負荷が変動するより前に変更すると、検討したすべての条件において触媒出口 NO_x 濃度が低下した。また、出力負荷減少時には出力負荷が低下する 3 分前に NH₃ 噴射量を調整すると、NO_x 濃度を規制値以下に処理可能である。また、アンモニアスリップは NH₃ 注入量の変更時期が早いほど増加した。図 4.17b) より、出力負荷の増加時では、先制 NH₃ 噴射制御によりアンモニアスリップの抑制が可能であった。また、NO_x 濃度は NH₃ 注入量の変更時間が早いほど増加する傾向であるものの、変化量は出力負荷減少時と比べて小さい。先制 NH₃ 噴射時期と NO_x および NH₃ 濃度の傾向から、予測される出力負荷の変化と変化率に基づいて、最適な先制 NH₃ 噴射制御を開発できることが示唆された。先制 NH₃ 噴射制御は出力負荷の正確な予測に依存する。統計や人工知能および経験則に基づく出力負荷プロファイルの予測は現段階で 15 分間隔であり、十分な精度を達成している^[17,18]。

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動
 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

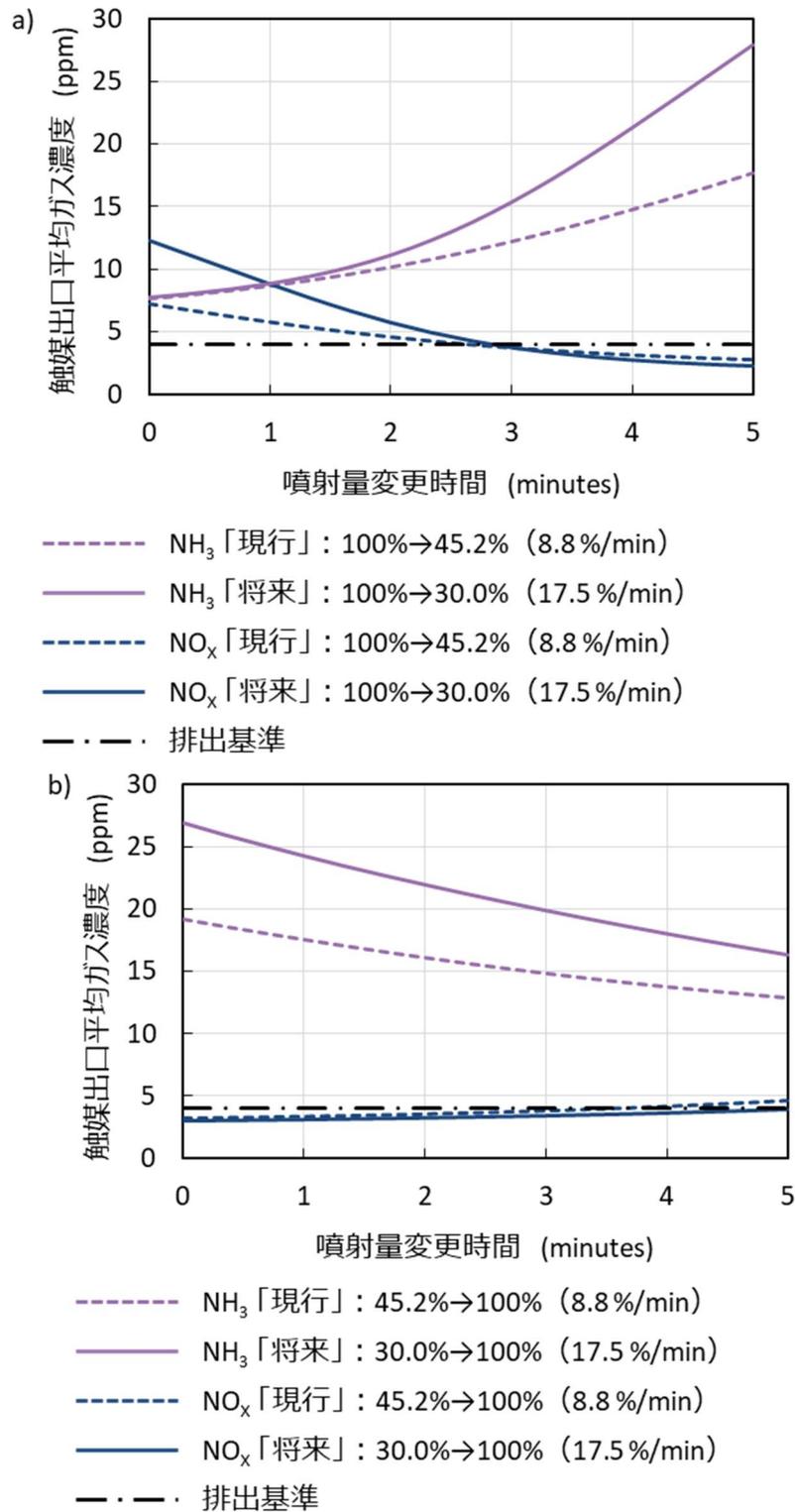


図 4.17 「現行」と「将来」の負荷変動速度で出力負荷の a) 低下時と b) 増加時における負荷変動前に NH₃ 噴射量を変更したときの触媒出口 NO_x および NH₃ 濃度の平均値

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

図 4.17a), 4.17b) より, 負荷変動の 3 分前に NH₃ 噴射量を変更したときに, すべての運転モードで触媒出口 NO_x 濃度が 4 ppm 以下となった. 先制的な NH₃ 噴射制御が NH₃ 吸着反応の過渡的挙動に及ぼす影響について検証した. 「現行」と「将来」での負荷変動率で出力負荷の減少時と増加時の NH₃ 吸着分布の変化をそれぞれ図 4.18a), 4.18b) および図 4.19a), 4.19b) に示す. 同図を図 4.11 および図 4.14 と比較すると, NH₃ 噴射量を出力負荷が変動する前に変更することで, SCR 触媒に吸着された NH₃ 吸着量の変動の大きさが小さくなり, より早く定常状態に近づいた. この NH₃ 吸着分布の過渡的な応答の緩和が NO_x 濃度およびアンモニアスリップの減少に繋がった.

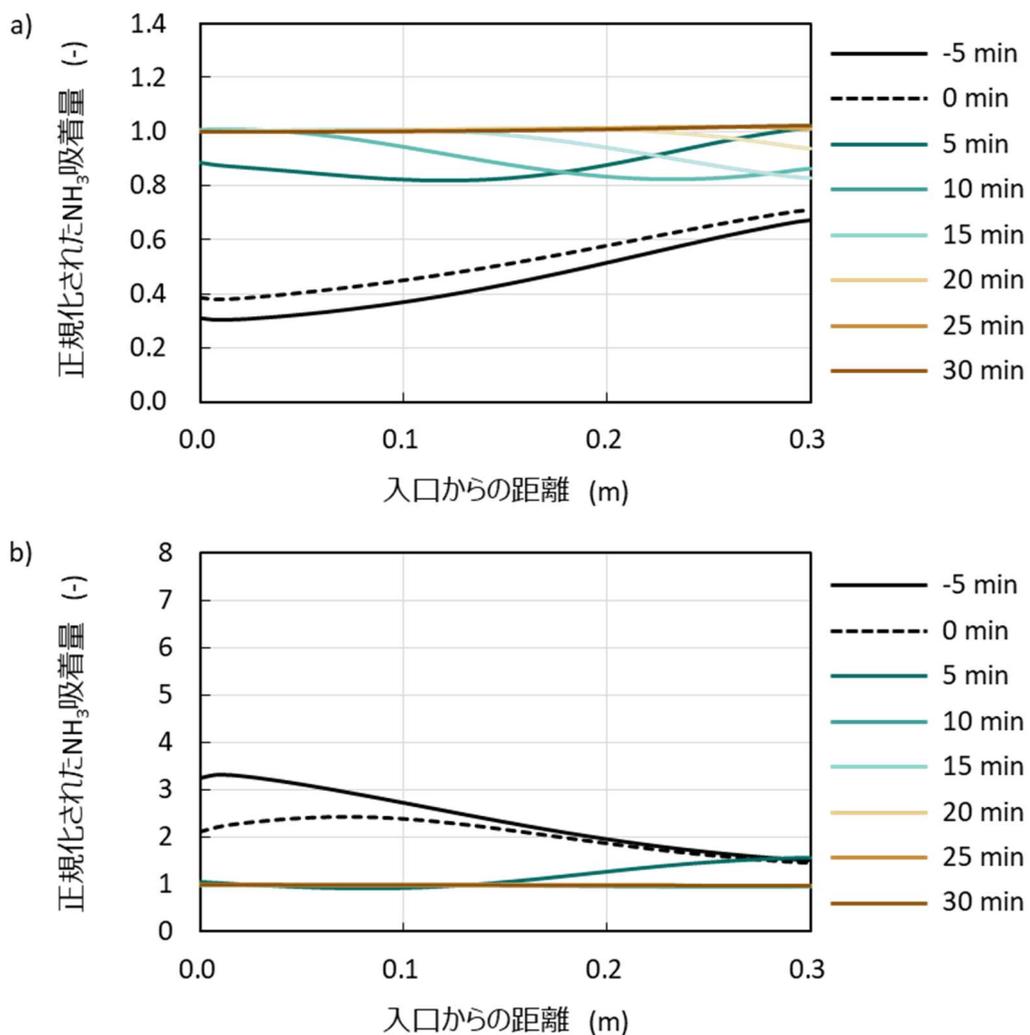


図 4.18 現行の負荷変動速度 (8.8 %/min) で 3 分前に NH₃ 噴射量を変更した条件における, 出力負荷の a) 低下時 (100→45.2%) と b) 増加時 (45.2→100%) の軸方向での NH₃ 吸着量の分布

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動
に対するNGCC排ガス処理の運転方法

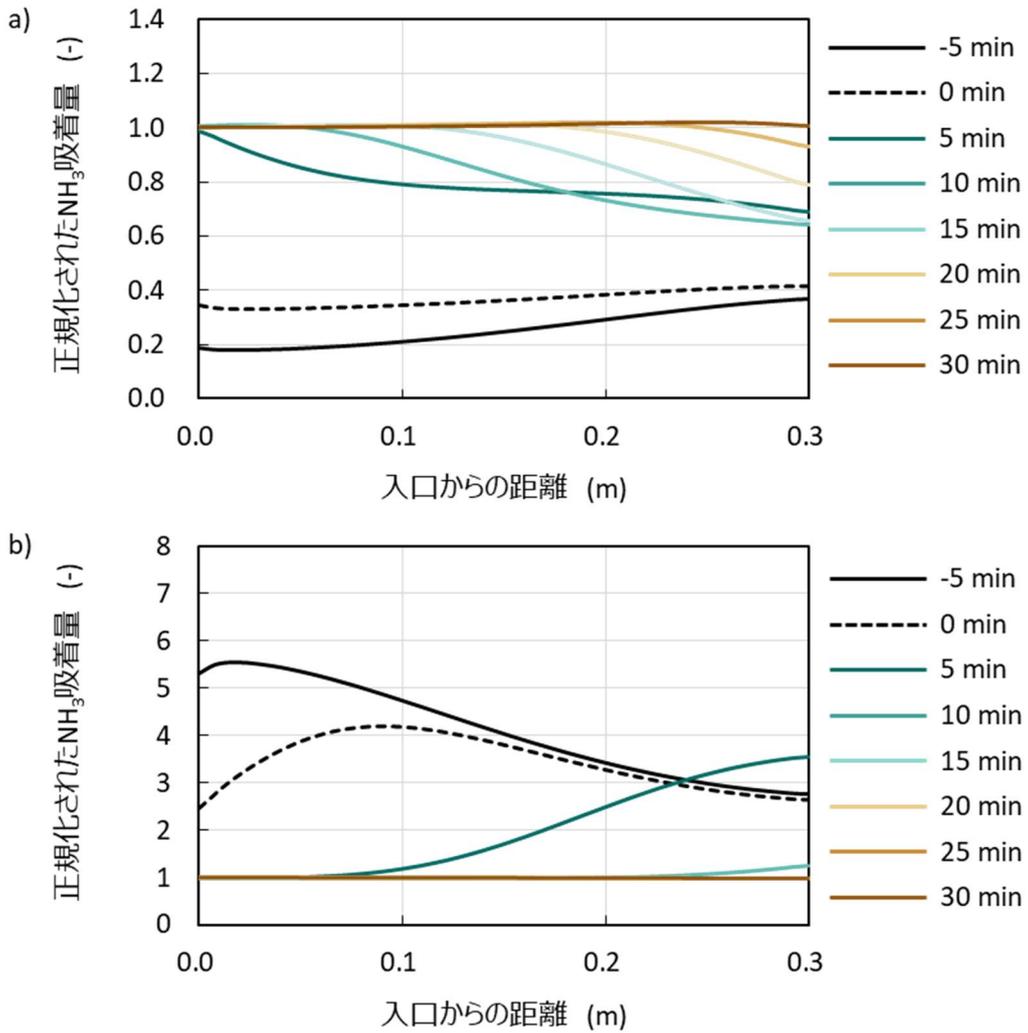


図 4.19 「将来」の負荷変動速度 (17.5%/min) で3分前に NH_3 噴射量を変更した条件における, 出力負荷の a) 低下時 (100→30.0%) と b) 増加時 (30.0→100%) の軸方向での NH_3 吸着量の分布

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

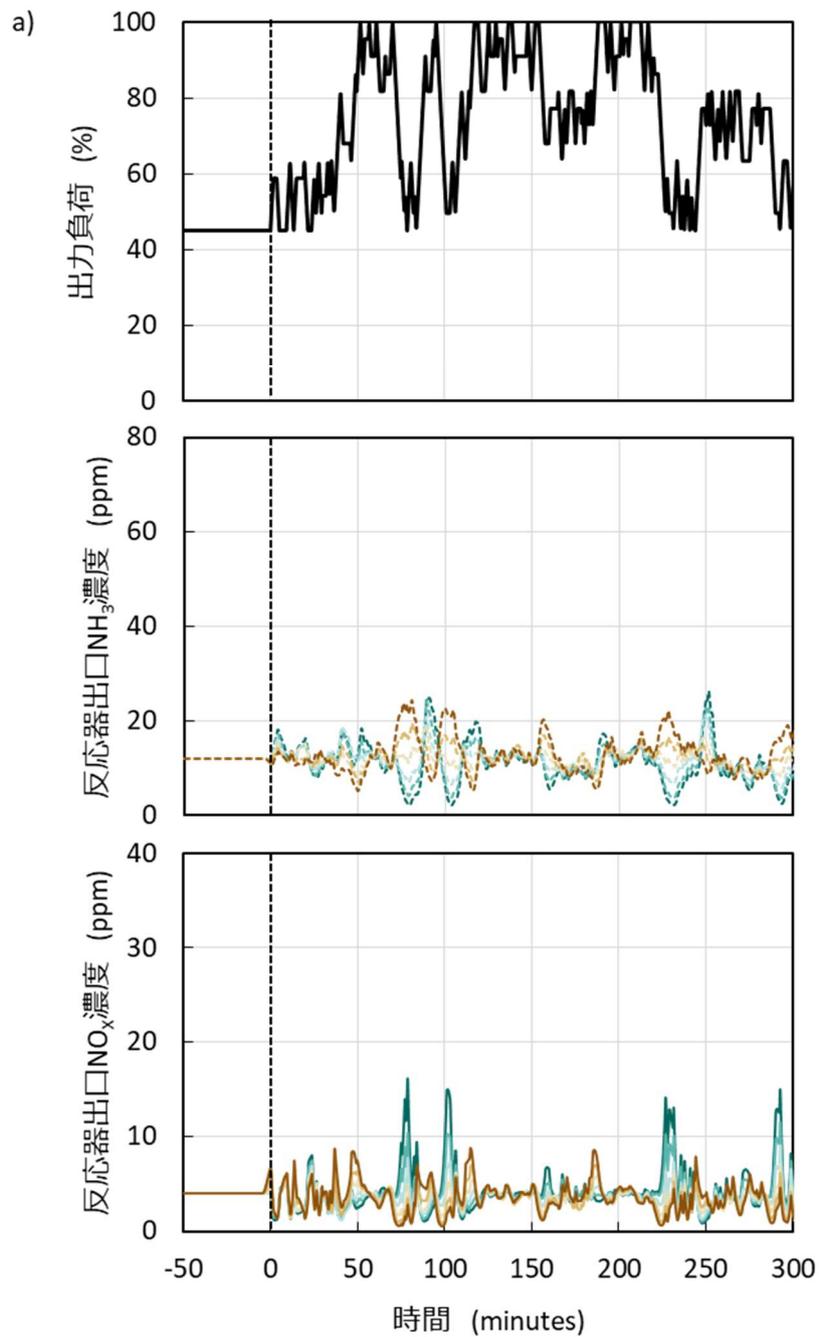
4.5.6 先制的なアンモニア噴射制御と触媒性能

図 4.20a) と 4.20b) に図 4.7 の仮想的な「現行」と「将来」の運転モードに先制的な NH₃ 噴射制御を適用したときの初期の 500 分における触媒出口での NO_x と NH₃ の濃度を示す。同図より、「現行」と「将来」の両方の運転モードで、先制 NH₃ 噴射制御は NO_x 排出量を減少させ、特に NO_x の急激な上昇があった出力負荷の減少時には特に顕著である。一方で、出力負荷の増加時には先制 NH₃ 噴射制御により一時的に NO_x 濃度は増加した。同様に、先制 NH₃ 噴射制御はアンモニアスリップを増加させた。表 4.5 に先制 NH₃ 噴射制御によって NO_x 濃度が減少し、アンモニアスリップが増加した時間の割合をまとめた。表中の NO_x 排出量の減少とアンモニアスリップの増加はプリアンプレティブな NH₃ 調整を行わなかった場合との比較を示しており、必ずしも同時に発生するものではない。

表 4.5 NH₃ 先制噴射が NO_x 排出量の減少とアンモニアスリップの増加をもたらした時間の割合（必ずしも同時ではない）

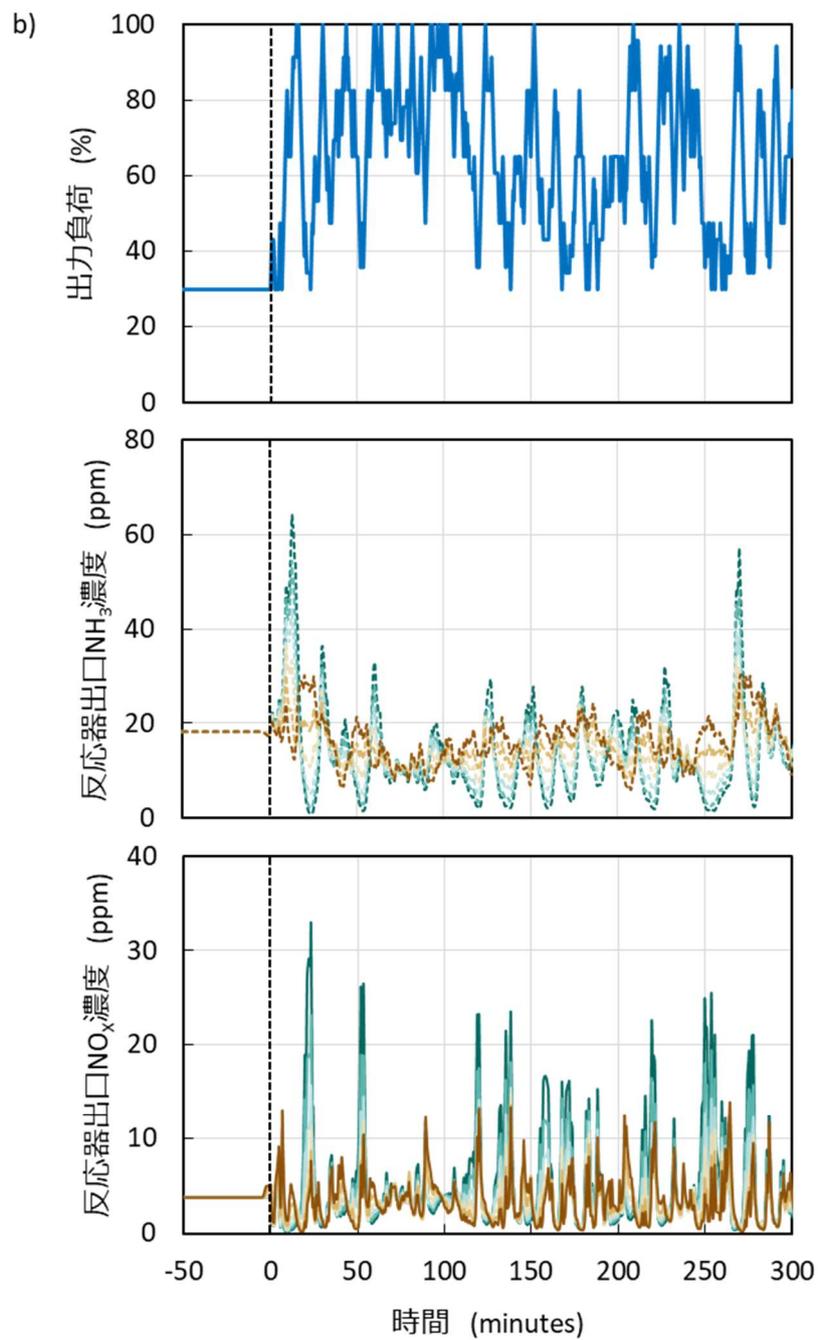
先制噴射時間 minutes		1	2	3	4	5
「現行」の 運転モード	NO _x の減少 %	63.9	69.3	67.0	65.0	64.1
	NH ₃ スリップの増加 %	65.3	71.3	68.9	66.7	65.8
「将来」の 運転モード	NO _x の減少 %	59.9	62.8	64.1	64.6	64.4
	NH ₃ スリップの増加 %	57.4	61.5	64.0	65.5	65.9

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動
 に対するNGCC排ガス処理の運転方法



アンモニア先制噴射時間 minutes	0	1	2	3	4	5
NH ₃	---	---	---	---	---	---
NO _x	—	—	—	—	—	—

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動
 に対するNGCC排ガス処理の運転方法



アンモニア先制噴射時間 minutes	0	1	2	3	4	5
NH ₃	---	---	---	---	---	---
NO _x	---	---	---	---	---	---

図 4.20 a)「現行」と b)「将来」の仮想的な運転モードへ NH₃ 先制噴射制御を適用したときの触媒出口 NO_x と NH₃ 濃度の変化

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

図 4.21 に NH₃ 噴射量を変更し始める時間と SCR 触媒出口での NO_x および NH₃ の平均濃度を示す。「現行」と「将来」の両運転モードにおいて、負荷変動の2分前に NH₃ 噴射量を変更すると NO_x の平均濃度は規制値を下回った。しかしながら、2分以上前に NH₃ 噴射量を変更すると、NO_x 排出量は規制を下回るものの、アンモニアスリップ量が増加する傾向となった。これは単純な負荷の増加・減少での検証の結果から、出力負荷増加時のアンモニアスリップが増加するためであると考えられる。また、興味深いことに、先制的な NH₃ 噴射量制御は「将来」の運転モードでより効果が高くなる傾向であった。

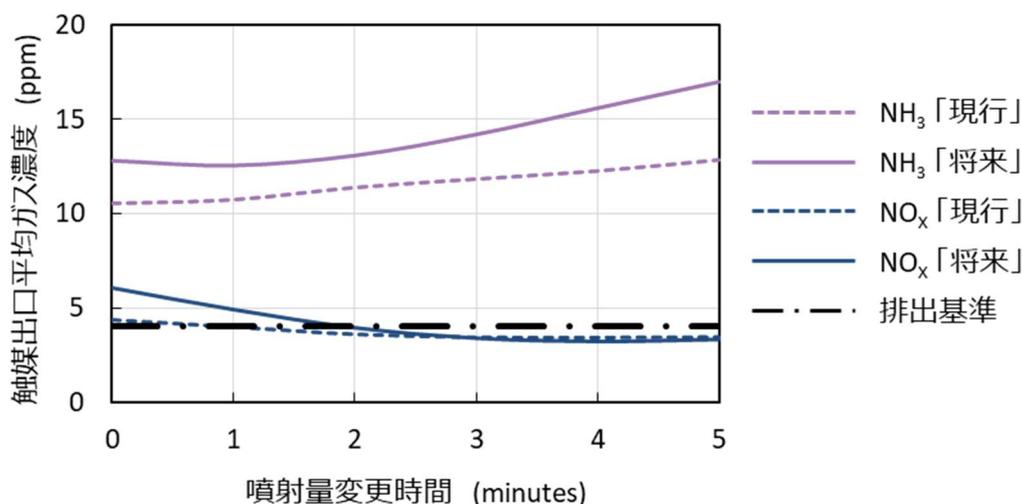


図 4.21 「現行」と「将来」の仮想的な運転モードへ NH₃ 先制噴射制御を適用したときの触媒出口 NO_x と NH₃ 濃度の平均値

4.6 まとめ

本章では、反応の前後で多孔質材の構造が変化しない「反応場提供型」の例である NGCC 用脱硝触媒において、「現行」と「将来」の仮想的な運転モード下における性能を3章で構築した数理モデルを用いて評価した。分単位で反応器に供給されるガスの組成や温度が変動する発電システム BOP 特有の運転条件下では、各出力負荷の定常時に NO_x 排出基準を満たす量の NH₃ を注入すると、軸方向の NH₃ 吸着量分布の過渡的な応答により NO_x 排出基準を満たすことができなかった。NH₃ 吸着の過渡的な応答に起因する脱硝性能の低下を緩和するために、ガスタービンの出力負荷の変動に対して先制的な NH₃ 噴射制御について検討したところ、「将来」での仮想的な運転モードにおいても NO_x 規制値の達成は可能であった。以上の「反応場提供型」である NGCC 用脱硝触媒の設計の過程から発電システム BOP の設計法に関して、次のことが明らかとなった。

- ① 分単位で供給されるガスの組成や温度が変動する発電システム BOP の設計には負荷応答解析が必要であり、その方法を示した。

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

- ② 自動車用脱硝触媒よりも NO_2/NO_x 比の変動が大きく、動作雰囲気分単位で変動する発電システム BOP においては、律速反応の還元種の吸着反応に着目した先制的対策によって過渡的な反応挙動に起因する反応器の性能低下を回避可能である。
- ③ 多孔質材での見かけの反応速度は多孔質材表面での反応速度と多孔質内での物質輸送速度で決まるものの、反応器全体での反応速度は軸方向での見かけの反応速度の分布が支配的である。

4章での主な記号

A_j	反応 j の頻度因子[1/s, $\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$, $\text{m}^6/(\text{mol}^2\cdot\text{s})$]
$C_{g,i}$	化学種 i の気相でのガス濃度[mol/m^3]
c_s	触媒の比熱[J/kg]
$C_{s,i}$	化学種 i の触媒層でのガス濃度[mol/m^3]
$C_{\text{surf},i}$	化学種 i の触媒表面でのガス濃度[mol/m^3]
$D_{\text{eff},i}$	化学種 i の触媒層中での有効拡散係数[m^2/s]
D_i	化学種 i の拡散係数[m^2/s]
E_j	反応 j の活性化エネルギー[J/mol]
Gz	Graetz 数[-]
h_g	気相の比エンタルピ[J/kg]
k_i	化学種 i の物質輸送係数[m/s]
Nu	Nusselt 数[-]
N_R	反応数[-]
R	気体定数[J/mol/K]
r	径方向の座標[m]
r_j	反応 j の反応速度[1/s]
S_g	比表面積[m^2/m^3]
Sh	Sherwood 数[-]
t	時間[s]
T_g	気相の温度[K]
T_s	触媒層の温度[K]
T_{surf}	触媒表面温度[K]
u_z	軸方向の流速[m/s]
z	軸方向の座標[m]
α	触媒表面での熱伝達率[$\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$]
θ_i	化学種 i の被覆率[-]
λ_s	触媒の熱伝導率[$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]
ρ_g	気相の密度[kg/m^3]

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

ρ_s	触媒の密度[kg/m ³]
$u_{i,j}$	反応 j の化学種 i の化学両論係数[-]
Ω	吸着サイト密度[mol/m ³]

4.7 参考文献

- [1] Gonzalez-Salazar, M. A., Kirsten, T. and Prchlik, L., Review of the operational flexibility and emissions of gas- and coal-fired power plants in a future with growing renewables, *Renew Sustain Energy Reviews*, Vol.82, Part 1 (2018), pp.1497–1513.
- [2] Inage, S., The role of large-scale energy storage under high shares of renewable energy, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, Vol.4, Issue 1 (2015), pp.115–132.
- [3] Hossain, M. M. and Lasa, H. I. de, Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations—a review, *Chemical Engineering Science*, Vol.63, Issue 18, pp.4433–4451.
- [4] Liu, G., Bao, W., Zhang, W., Shen, D., Wang, Q., Li, C. and Luof, K. H., An intelligent control of NH₃ injection for optimizing the NO_x/NH₃ ratio in SCR system, *Journal of the Energy Institute*, Vol.92, Issue 5 (2019), pp.1262–1269.
- [5] Yamaguchi, T., Kimura, Y. and Hirota, N., Molecular dynamics simulation of solute diffusion in Lennard-Jones fluids, *Molecular Physics*, Vol.94, Issue 3 (1998), pp. 527–537.
- [6] Seghir-Ouali, S., Saury, D., Harmand, S., Phillipart, O. and Laloy, D., Convective heat transfer inside a rotating cylinder with an axial air flow, *International Journal of Thermal Sciences* Vol.45, Issue 12 (2006), pp.1166–1178.
- [7] Avrami, M., Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.9, Issue 2 (1941), pp.177–184.
- [8] NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69, <https://doi.org/10.18434/T4D303>: 2018 [accessed 12 October 2019].
- [9] Dolanc, G., Strmčnik, S. and Petrovčič, J., NO_x selective catalytic reduction control based on simple models, *Journal of Process Control*, Vol.11, Issue 1 (2001), pp.35–51.
- [10] Shah, S., Abrol, S., Balram, S. and Barve, J., Optimal Ammonia Injection for Emissions Control in Power Plants, *IFAC-PapersOnLine*, Vol.48, Issue 30 (2015), pp.379–384.
- [11] 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO),平成 26 年度～平成 27 年度成果報告書 エネルギー・環境新技術先導プログラム 再生可能エネルギー大量導入時代の系統安定化対応先進ガスタービン発電設備の研究開発 (報告年度：平成 27 年度), NEDO 成果報告書, 報告書管理番号 20160000000495 (2016), pp.233–248.
- [12] Jordal, K., Ystad, P. A. M., Anantharaman, R., Chikukwa, A. and Bolland, O., Design-point and part-load considerations for natural gas combined cycle plants with post combustion

第4章 火力発電BOPの変動応答解析による負荷変動 に対するNGCC排ガス処理の運転方法

- capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol.11 (2012) pp.271–82.
- [13] Alalwan, H. A. and Alminshid, A. H., CO₂ capturing methods: Chemical looping combustion (CLC) as a promising technique, *Science of The Total Environment*, Vol.788 (2021), Paper No.147850, pp.1–15.
- [14] Røkke, N. A., Hustad, J. E. and Berg, S., Pollutant emissions from gas fired turbine engines in offshore practice - measurements and scaling, *Proceedings of the ASME 1993 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition*, Paper No.93-GT-170.
- [15] Forzatti, P., Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis, *Applied Catalysis A: General*, Vol.222, Issues 1–2 (2001), pp.221–236.
- [16] Horne, J. R., Zhu, S., Montoya-Aguilera, J., Hinks, M. L., Wingen, L. M., Nizkorodov, S. A. and Dabdub, D., Reactive uptake of ammonia by secondary organic aerosols: Implications for air quality, *Atmospheric Environment*, Vol.189 (2018), pp.1–8.
- [17] Kaur, A., Nonnenmacher, L. and Coimbra, C. F. M., Net load forecasting for high renewable energy penetration grids, *Energy*, Vol.114 (2016), pp.1073–1084.
- [18] Kobylinski, P., Wierzbowski, M. and Piotrowski K., High-resolution net load forecasting for micro-neighbourhoods with high penetration of renewable energy sources, *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, Vol.117 (2020), Paper No.105635.

第5章

水素酸化反応のモデル化

5.1 はじめに

本章では、発電システム BOP の反応前後での構造変化の考慮が必要な「物質供与型」の例として、シビアアクシデント時水素処理システム用の酸化処理剤として多孔質な金属酸化物の酸素供与体を取り上げる。水素処理システムの設計に向けては、金属酸化物の多孔質材表面での反応速度と構造変化による物質輸送への影響を精緻にモデル化する必要がある。原子力発電所シビアアクシデント時の水素防爆対策は原子力の安全性の観点から重要な課題の一つである。シビアアクシデント時の水素防爆対策として金属酸化物を用いた水素処理システムが検討されており、反応速度の観点から酸化銅ベースの処理材が有力とされている。次節以降では、反応前後での酸化銅多孔質体の構造変化を定量的に測定し、酸化銅による水素酸化反応の速度と物質輸送への影響を考慮した数理モデルを、試験と数理モデルを用いた補完的な計算によって構築する方法について詳述する。

5.2 反応メカニズムの予備的検討

5.2.1 0 次元モデルによる吸着反応の検討

酸化銅による水素酸化反応では 250 °C 以下の温度域で数十分間にかけて見かけ上反応の生じない誘導期間が報告されている^[1]。誘導期間では酸化銅表面への水素吸着反応が律速過程であると考えられており、その原因は酸化銅表面固有の結晶構造や反応前後での多孔質体の構造変化によるものと推測されている^[1-3]。その他の反応特性として、水蒸気を含むガス雰囲気では反応速度が低下することや、反応中間体として Cu₂O を介して Cu に還元されることも報告されている^[4-6]。

実現象を模擬可能な素反応スキームを決定するために Kim ら^[1]による in-situ time-resolved XRD (X-Ray Diffraction, X 線回析法) により得られた試験の結果の模擬を試みた。in-situ time-resolved XRD 装置とは経時的に固体物性を XRD により測定可能な装置である。図 5.1 に in-situ time-resolved XRD 装置内に挿入されているサンプル管を示す。内径 0.5 mm のサンプル管 (サファイアキャピラリー製) 中に酸化銅粉末が挿入されており、酸化銅粉末の両端にはガス流通時の移動を防ぐ目的で石英ウールが挿入されている。酸化銅組成の変化はサンプル管にヘリウムをキャリアガスとした水素濃度 5% のガスを流通させた状態で XRD により測定された。温度は入口ガス温度が一定となるようにヒータで制御されおり、体積流量は 15 cm³/min である。また、酸化銅質量は明記されていないため、一般的な XRD 試験装置の検出限界から、粉末試料は約 0.01 g であ

ると仮定した.

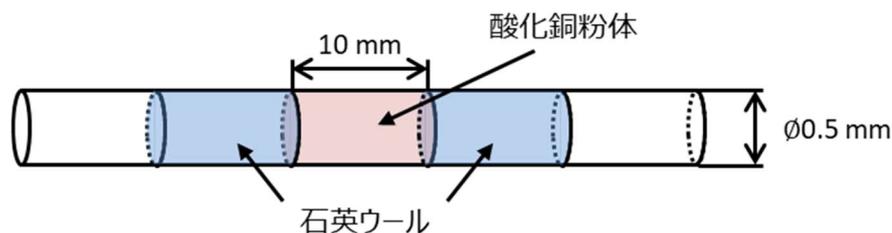


図 5.1 in-situ time-resolved XRD 装置サンプル管

試料が微量の粉末であることから反応律速であると仮定して、管内の現象を 0 次元にてモデル化し、ガスの流速が酸化銅粉末に対して十分に多いことから反応熱による温度変化の影響は無視した。誘導期間は水素の吸着によるものと考えられているため^[1]、反応は表 5.1 に示す水素吸着反応と酸化銅還元反応を考慮した。また、250 °C 以下では反応中間体である Cu₂O の生成は検出でされていなかったため、無視した。式 (5.1), (5.2) に支配方程式を示す。式 (5.1) は酸化銅 (C_{CuO}) の化学種保存式であり、反応速度 (r) に吸着サイト密度 (Ω) を乗じた値を生成項として与え、式 (5.2) により水素の吸着量 (θ_{eq}) の時間変化を求めた。反応速度に関する被覆率 (θ) は吸着量と吸着サイト密度から求め(式 (5.3)), 吸着サイト密度は酸化銅濃度と同じであると仮定した(式 (5.4))。各保存式中に生成項として与えた各反応の反応速度式を表 5.2 に示す。水素吸着の反応速度式 (式 (5.5)) は解離吸着の反応速度式を、吸着した水素による酸化銅の還元反応 (式 (5.6)) の反応速度式は吸着を伴う反応として一般的な Langmuir-Hinshelwood 機構の式を与え、反応速度式中の頻度因子 (A) と活性化エネルギー (E) は試験結果に対して計算結果をフィッティングして決定した^[7, 8]。

表 5.1 0 次元モデルにより考慮した化学反応式

Reac.	反応式名	化学反応式
1	水素吸着	$H_2 + \sigma \rightarrow H_2\sigma$
2	CuO 還元	$H_2\sigma + CuO \rightarrow Cu^0 + H_2O$

$$\frac{\partial C_{CuO}}{\partial t} = -\Omega(C)r_{CuOred} \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial \theta_{eq}}{\partial t} = \Omega(C)(r_{H_2ads} - r_{CuOred}) \quad (5.2)$$

$$\theta = \frac{\theta_{eq}}{\Omega(C)} \quad (5.3)$$

$$\Omega(C) = C_{CuO} \quad (5.4)$$

表 5.2 0次元モデルで考慮した反応速度式

反応式名	反応速度式	式番
水素吸着	$r_{H_2ads} = A_{H_2ads} \exp\left(-\frac{E_{H_2ads}}{RT}\right) C_t X_{g,H_2} (1 - \theta_{H_2})^2$	(5.5)
CuO還元	$r_{CuOred} = A_{CuOred} \exp\left(-\frac{E_{CuOred}}{RT}\right) \theta_{H_2} C_{CuO}$	(5.6)

図 5.2a) と 5.2b) に 200~250 °C 雰囲気での Kim ら^[1]の試験結果と 0次元コードによる計算の結果を、フィッティングにより決定した反応速度式中の係数を表 5.3 に示す。同図から水素吸着反応を含む一般的な解離吸着と Langmuir-Hinshelwood 機構の反応速度式のみでは誘導期間特有の反応初期の見かけ上反応の生じない、反応の非定常的な変化の模擬が困難であった。そのため、誘導期間の原因を明らかにし、反応の律速と予測されている水素吸着反応の反応速度式中に誘導期間の要因を組み込む必要がある。

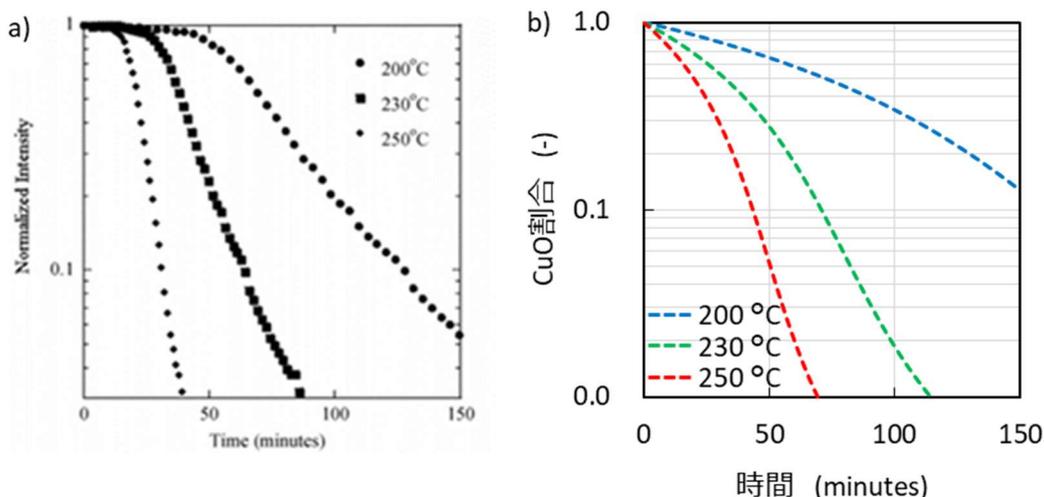


図 5.2 a) 文献^[1]と b) 0次元モデルの計算から得られた水素 5%雰囲気での酸化銅組成の時間変化

表 5.3 0次元モデルに組み込んだ反応速度式中の係数

頻度因子 A_j		活性化エネルギー E_j	
A_{H_2ads}	$m^3/(mol \cdot s)$	E_{H_2ads}	kJ/mol
	9.0×10^3		60.0
A_{CuOred}	$m^3/(mol \cdot s)$	E_{CuOred}	kJ/mol
	3.00		60.0

5.2.2 素反応スキームの構築

表 5.4 に総括反応 (式 (5.7)) と総括反応を分解した素反応 (式 (5.8) ~ (5.12)) を示す. 上記の予備的検討と文献での報告を基に, 式 (5.7) に示す総括反応のみでは誘導期間や水蒸気による反応の抑制効果を表記できないと予測し, 水素と水蒸気の吸着反応を含む 5 本の素反応を仮定した. 素反応スキームは水素と水蒸気の吸着反応および吸着した水素の CuO および Cu₂O による酸化反応から成る. 反応の流れは, 酸化銅の表面に水素が吸着し, 吸着した水素と CuO および Cu₂O により水蒸気が生成され, 生成された水蒸気が表面から脱着する. 酸化銅組成の変化では CuO は Cu₂O に還元され, その後さらに還元されて Cu⁰ となる. 水素と水蒸気は CuO と Cu₂O の酸素原子の同じ吸着サイト (σ) に競争吸着すると仮定した. また, 水素と水蒸気の吸着容量 (Ω(C)) は, CuO および Cu₂O 中の酸素原子の量に等しいとした.

表 5.4 素反応スキーム

反応名	化学反応式	式番
総括反応	$H_2 + CuO \rightarrow Cu^0 + H_2O$	(5.7)
水素吸着	$H_2 + \sigma \rightarrow H_2\sigma$	(5.8)
CuO 還元	$H_2\sigma + 2CuO \rightarrow Cu_2O + H_2O\sigma$	(5.9)
Cu ₂ O 還元	$H_2\sigma + Cu_2O \rightarrow 2Cu^0 + H_2O\sigma$	(5.10)
H ₂ O 吸着	$H_2O \rightarrow H_2O\sigma$	(5.11)
H ₂ O 脱離	$H_2O\sigma \rightarrow H_2O$	(5.12)

表 5.4 に示す素反応スキーム中の各反応速度の測定方法を図 5.3 にまとめた. 気相中の水素は酸化銅処理材多孔質内へ濃度差を駆動力とした拡散によって輸送され, 酸化銅表面に吸着する. 吸着した水素は CuO を還元し, 水蒸気を生成する. そのため, 水素吸着反応 (式 (5.8)) および水蒸気吸着・脱離反応 (式 (5.11), (5.12)) の反応速度はガス流通型の反応器の入口・出口ガスの濃度差から求められる. CuO 還元反応 (式 (5.9)) および Cu₂O 還元反応 (式 (5.10)) は水素・水蒸気雰囲気での固体組成の経時変化から算出可能である. そのため, 水素および水蒸気の吸着反応をガス流通型反応器で, CuO 還元反応および Cu₂O 還元反応をストップフロー反応器によって測定することとした. また, 反応を精度よく模擬するためには誘導期間の主要因を明らかにして反応速度式に組み込む必要がある. 誘導期間の要因として考えられている, 酸化銅粒子多孔質内の構造変化や表面固有の結晶構造の変化は SEM (Scanning Electron Microscope, 走査電子顕微鏡) や XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, X 線光電子分光法) を用いて定量化を目指した.

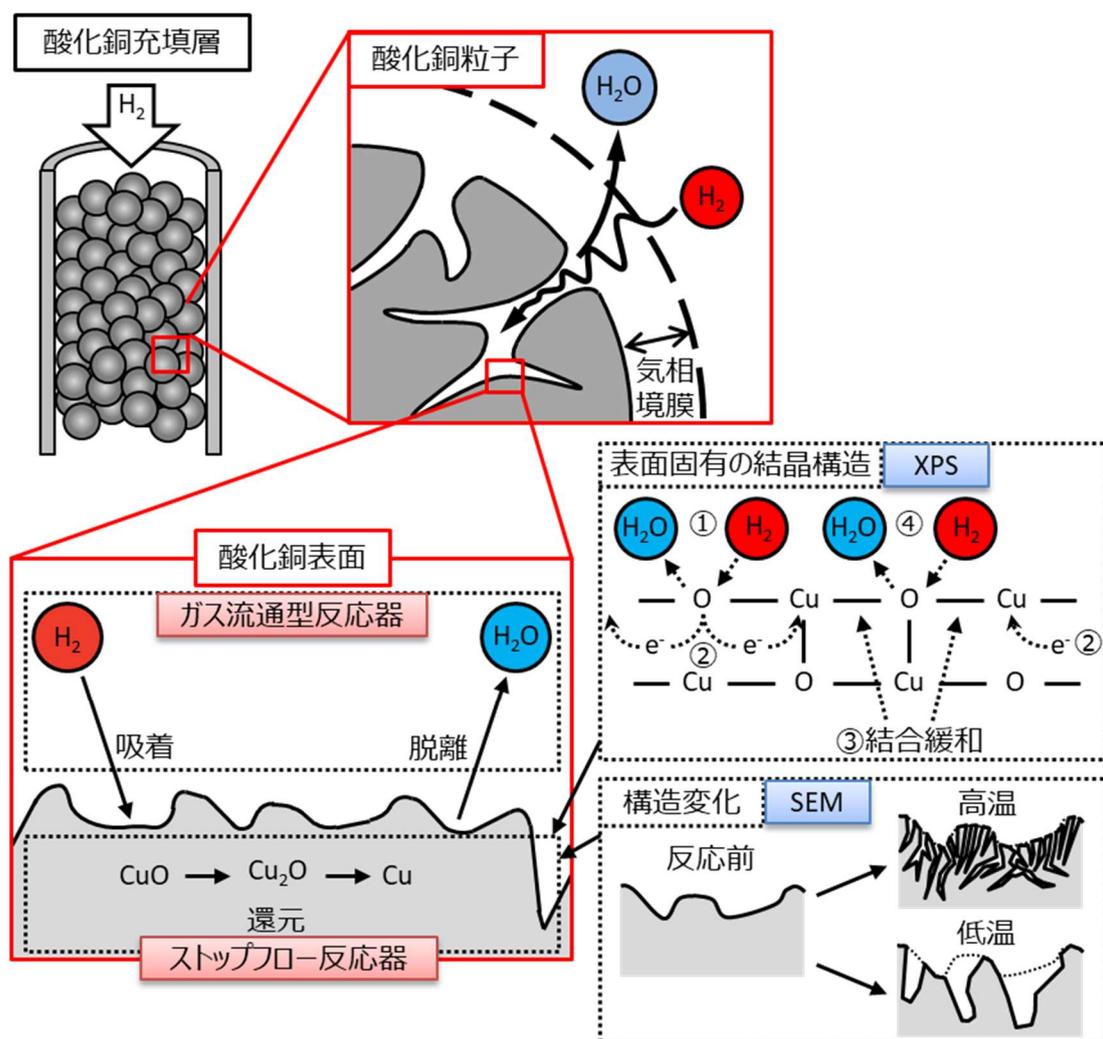


図 5.3 素反応と測定方法

5.3 試験装置設計

5.3.1 反応器設計のポリシー

反応速度は Arrhenius 則に従い、温度と共に変化するため、等温環境下での測定が望ましい^[9]。酸化銅による水素酸化反応は約 93 kJ/mol の発熱反応であり^[10]、反応器内では酸化反応の反応熱による温度上昇で、反応速度が Arrhenius 則に従って加速される現象が非定常に進行する。非定常的な反応では反応速度も経時的に変化するため、非定常的な反応を伴う物理量の変化の応答を精度よく計測可能な試験装置が求められる。具体的にはガス流通型反応器とストップフロー反応器内の温度変化を反応速度に影響のない範囲に留め、反応器入口と出口でのガス組成の変化がガス分析計の計測誤差と比べて十分大きくなるような反応器の設計が必要である。図 5.4 に温度に対する反応速度式中の温度依存項の変化と各温度で反応場の温度が 5 °C 上昇したときの反応速度式中の温度依存項の変化を示す。同図より文献で報告されている総括反応の見かけの活性化エネ

ルギー (60.7 kJ/mol) ¹⁾ では、反応速度は実機で想定されている温度の範囲 (200~600 °C) で 1174 倍変化する。各温度で温度が 5 °C 高くなった時の反応速度の変化量は最大で約 17% であり、反応器内で予想される温度変化による反応速度の変化と比べて十分小さい。そのため、反応熱による反応器内の温度変化を 5 °C 未満に抑制した条件であれば等温とみなせると判断した。等温での反応速度測定のために、表 5.5 に示す実機で想定されるガス条件の範囲で、反応器内の温度上昇を 5 °C 未満に抑制可能な 2 種類の反応器を設計して反応速度を測定した。

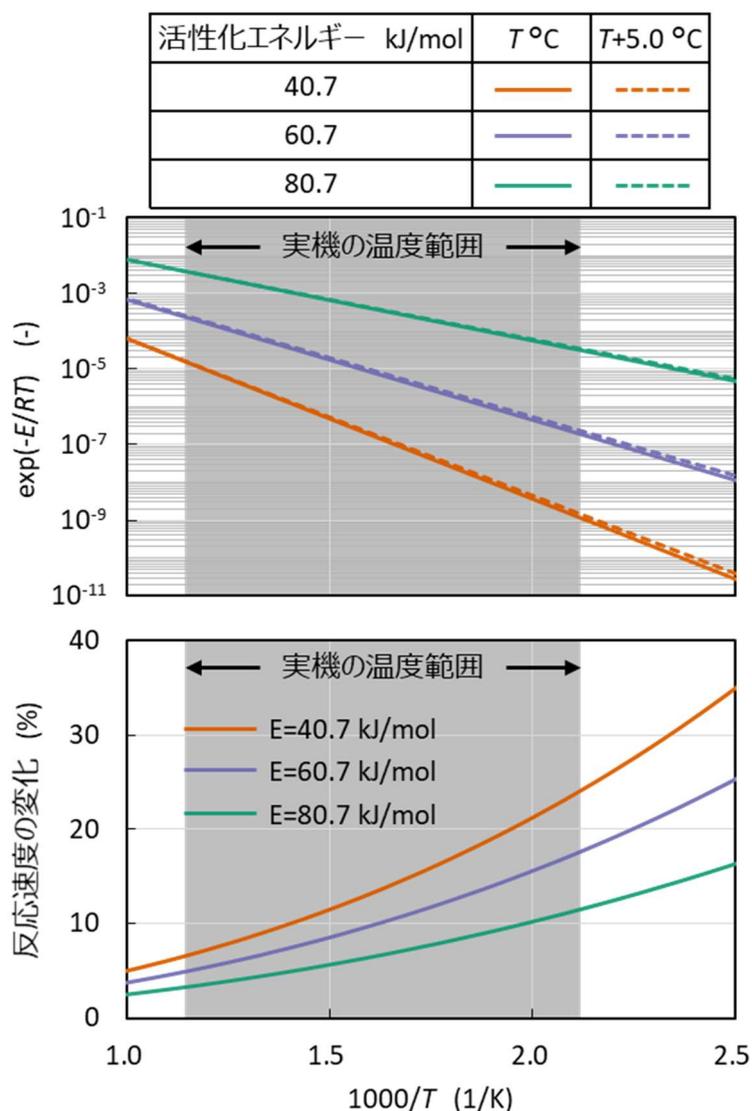


図 5.4 反応速度と温度の関係

表 5.5 実機で想定される反応器入口ガス条件

温度 °C	200~300
圧力 MPa	0.238~0.411
空塔速度 mm/s	19.5~43.0
水素濃度 %	16.9~50.8
水蒸気濃度 %	5.6~28.2

5.3.2 二重管反応器の設計

反応熱の大きな反応を取り扱う場合には、発熱による温度変化が無視可能な大きさまで反応器を小型化する方法もあるものの^[11]、測定精度が検出器の精度に依存してしまう。そのため、等温かつ過剰な性能の検出器が不要なガス流通型の反応器として図 5.5 に示す、二重管反応器について検討した。二重管反応器は酸化銅成形体を同形状の不活性物質（アルミナボール）で希釈した希釈充填層とその上下にアルミナボールを充填した充填層で構成される内管とアルミナボールを充填した外管から成る。内管には水素、水蒸気および窒素の混合ガスを外管には多量の空気を流し、反応器の温度は外管に流す空気の温度により制御可能である。酸化銅による水素酸化反応の総括反応（式 (5.7)）の反応速度式を式 (5.13) に示す。反応速度は水素濃度と酸化銅濃度により決まるため、反応器入口の水素濃度を低濃度化し、酸化銅を同形状のアルミナボール（不活性物質）で希釈して水素と酸化銅濃度の低濃度化を図り、反応を緩慢にして、反応熱による温度上昇を抑制できるようにした。流れ場および伝熱の観点から、希釈充填層上下のアルミナ充填層は整流区間およびガス主流方向への熱伝導率向上が期待できる。また、外管充填層は熱容量の大きな熱浴で覆うことで希釈充填層内の温度を一定に保ち、内管-外管充填層間の熱伝達率の向上が期待できる。

$$r = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [\text{H}_2][\text{CuO}] \quad (5.13)$$

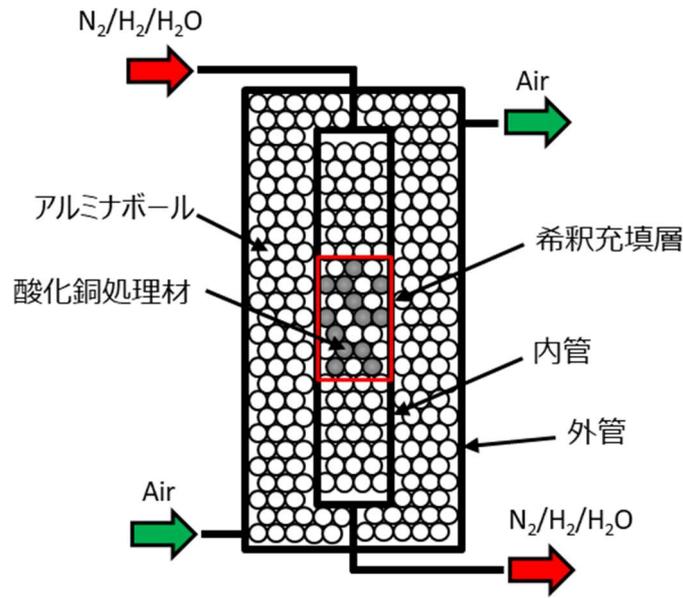


図 5.5 二重管反応器イメージ図

反応量が微小な場合には S/N 比が小さくなり、測定精度が水素濃度計に依存するため最低限の反応量を確保する必要がある。そのため、充填層高さについて検討した。反応器内のガス濃度の分布は式 (5.14) に示す、ガス主流方向 1 次元の移流拡散方程式により求めた。移流拡散方程式には生成項として反応速度 (r) に酸化銅割合 (α) を与え、酸化銅による水素酸化反応の速度は山田ら^[12]により報告されている水素濃度 5% 雰囲気での反応速度を基準として、水素濃度に対して線形的に変化すると仮定した。水素濃度、充填層高さおよび空塔速度をパラメータとして探索した結果、充填層高さを 100 mm に設定すれば反応器内での反応量を十分確保であった。計算により求めた反応器入口と出口の濃度差を図 5.6 に、計算条件を表 5.6 に示す。図 5.6 より、最も反応の遅い 200 °C 条件では反応器入口の水素濃度や空塔速度に依存するものの、反応器入口と出口での水素濃度はパーセントオーダーで変化する。選定した水素濃度計の測定精度は $\pm 0.05\%$ であるため相対的な誤差は 5% 以内であり、十分な測定精度の確保が可能である。反応器入口水素濃度や空塔速度の設定可能な範囲は反応器内の反応熱による反応器内の温度上昇とも関係するため、充填層高さ 100 mm を基準として反応器内の温度変化について検討した。

$$u_z \frac{\partial(C_t X_{g,H_2})}{\partial z} = D_{\text{eff},i} \frac{\partial^2(C_t X_{g,H_2})}{\partial z^2} - V p_{\text{CuO}} r \quad (5.14)$$

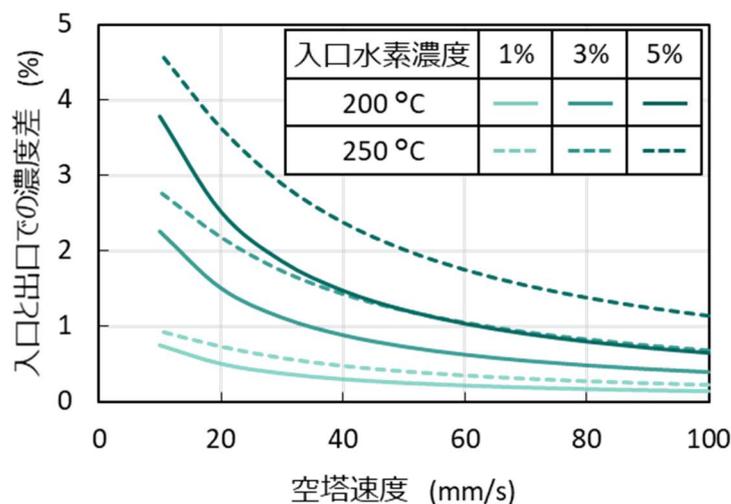


図 5.6 反応器出口水素濃度と空塔速度の関係

表 5.6 計算条件

圧力 kPa	101	
温度 °C	200, 250	
空塔速度 mm/s	10~100	
充填層高さ m	0.10	
酸化銅割合 -	0.05	
反応速度 (200 / 250°C) g/(m ³ ・s)	6.5 / 12.0 (H ₂ : 5%のとき)	
ガス組成	H ₂ vol%	1.0, 3.0, 5.0
	N ₂ vol%	balance

反応器内の温度上昇を 5 °C 未満に抑制可能な、二重管反応器のサイズと試験条件について検討した。内管の流れ場は解析の観点から、プラグフローであることが望ましく、反応管内径 (d) と粒子径 (d_p) の比 (d/d_p) を 10 以上にする必要がある^[13]。そのため、測定機器のサンプリング流量として 0.5 L/min を最低限確保し、20~100 mm/s の流速と粒子径 2 mm の与条件を満たす市販品の中から最も径の細い 25A 管を選定した。

外管は管径に応じて充填層体積が変化することに加え、試験場の制約から流入させる高温空気の流量に上限があるため、空塔速度の変化に起因して流体-壁面および粒子-流体間の熱伝達率が変化する。そのため、外管の管径は熱容量および流体-壁面、粒子-流体間の熱伝達率に影響を与え、熱容量と充填層内の熱伝達率はトレードオフの関係にある。また、外管に充填する粒子の径は粒子-壁面、粒子-流体間の熱伝達率、粒子間の有効熱伝導率および圧力損失に関係し、流体-壁面、粒子-流体間の熱伝達率および粒子間の有

効熱伝導率と圧力損失はトレードオフの関係にある。以上より、外管の管径および粒子径が反応器内の温度変化に及ぼす感度を、数理モデルを用いて評価した。

反応の非定常的な変化が不明のため、反応器内の現象は温度上昇が最大となりうる反応速度一定の定常状態を仮定した。式 (5.15, 5.16) に気相および固相のエネルギー保存式を、図 5.7 に境界条件を示す。気相ではガス主流方向への対流による熱輸送およびガス主流・法線方向への熱拡散を考慮し、生成/消滅項として粒子-流体間の熱伝達を与えた。固相ではガス主流・法線方向への熱拡散を考慮し、生成項として粒子-流体間の熱伝達および反応熱を与えた。入口ガス温度 (T_{in}) は 500 °C、水素濃度は 3%、内管の希釈充填層中の希釈割合は 0.01 とした。また、各境界条件は外管と内管のガス流入部には第一種境界条件を、粒子-壁面間、流体-壁面間には温度差を駆動力とした熱伝達 (第 2 種境界条件) を、その他の境界は断熱境界 (第 2 種境界条件) を与えた。粒子間、流体の有効熱伝導および粒子-流体間、粒子-壁面間、流体-壁面間の熱伝達は Dixon ら^[14]の伝熱モデルの式により求めた。また、反応速度は文献値^[12]から希釈充填層の高さを決定したときと同様に水素濃度に比例して変化すると仮定して 10 mol/(m³·s)を与えた。

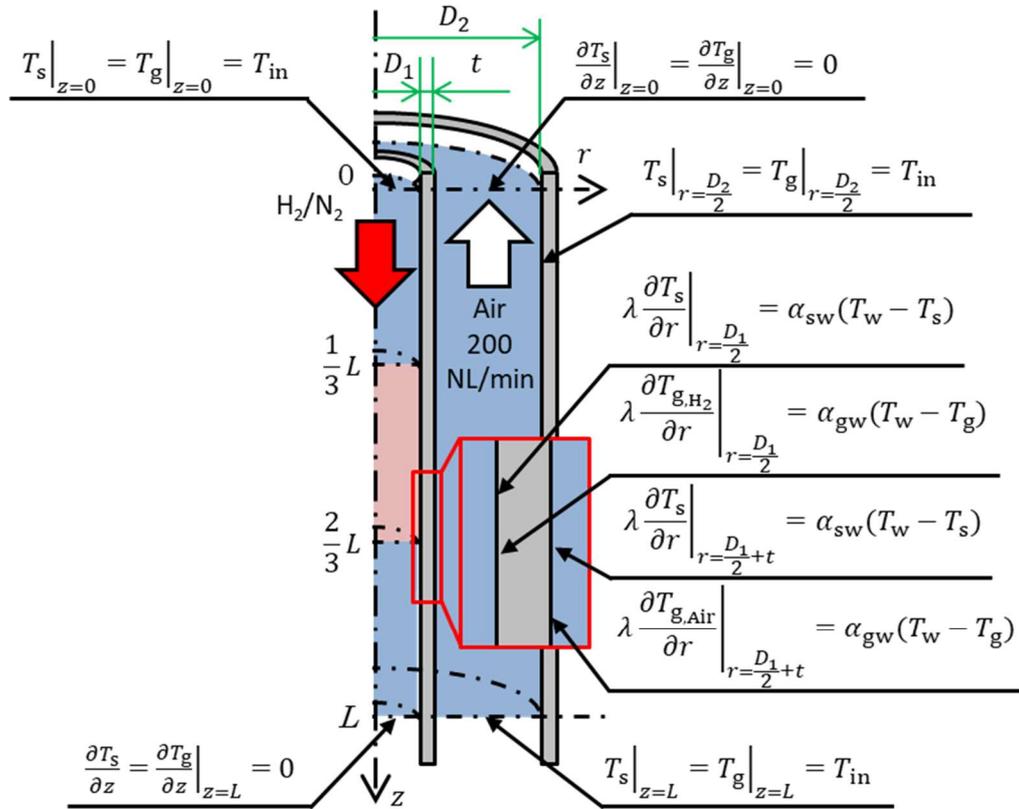


図 5.7 二重管反応器 軸対称円筒二次元計算モデル

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho_g u_z h_g) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{axg} \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{rdg} \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) + S_g \alpha_{sg} (T_s - T_g) \quad (5.15)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{axs} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{rds} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + S_g \alpha_{sg} (T_g - T_s) + H_{CuOred} V_{PCuO} r = 0 \quad (5.16)$$

表 5.7 に計算条件を示す。研究室での実績から外管の管径は作業を考慮して 125A 管以上が望ましいため、125A 管を基準とした^[15]。外管のガス流量は熱風ヒータの最大流量 (200 NL/min) とし、粒子径は 2~10 mm の範囲で任意に設定した。計算結果を図 5.8a), 5.8b) に示す。図 5.8a), 5.8b) はそれぞれ希釈充填層断面中心 ($r = 0$) と内管配管 ($r = (D_1 + t)/2$) での軸方向の温度分布である。同図より外管および充填物の径が大きくなるほど反応器内の温度上昇は大きくなる傾向であり、すべての条件において反応器内の

温度分布が 5 °C 未満であった。作業の面では 125A 管以上が望ましいものの、COVID-19 での規制下では短時間で実験を実施できる方が望ましいため、基準である 125A 管と、より熱容量の小さい 100A 管の 2 種類を選定し、作成することとした。

粒子径が 2 mm と 5 mm での温度のピーク値の差は微少であるため、粒子径は圧力損失より決定した。図 5.9 に表 5.7 と同条件のときの圧力損失と粒子径の関係を示す。圧力損失は式 (5.17) に示す Kozeny Carman 式^[7]により算出した。同図より粒子径が小さいほど圧力損失は増加し、粒子径 2 mm と 5 mm を比較した場合、圧力損失 2 mm の時の方が 6.4 倍大きい。充填層内管での温度の差は微少であることから充填物の径は圧力損失の小さい直径 5 mm に決定した。

表 5.7 二重管反応器温度分布計算の条件

外管	100A, 125A, 150A
外管充填物の径 mm	2.00, 5.00, 10.0
外管流量 NL/min	200
内管空塔速度 mm/s	50.0

		充填物の径		
		2 mm	5 mm	10 mm
外管	100A			
	125A			
	150A			

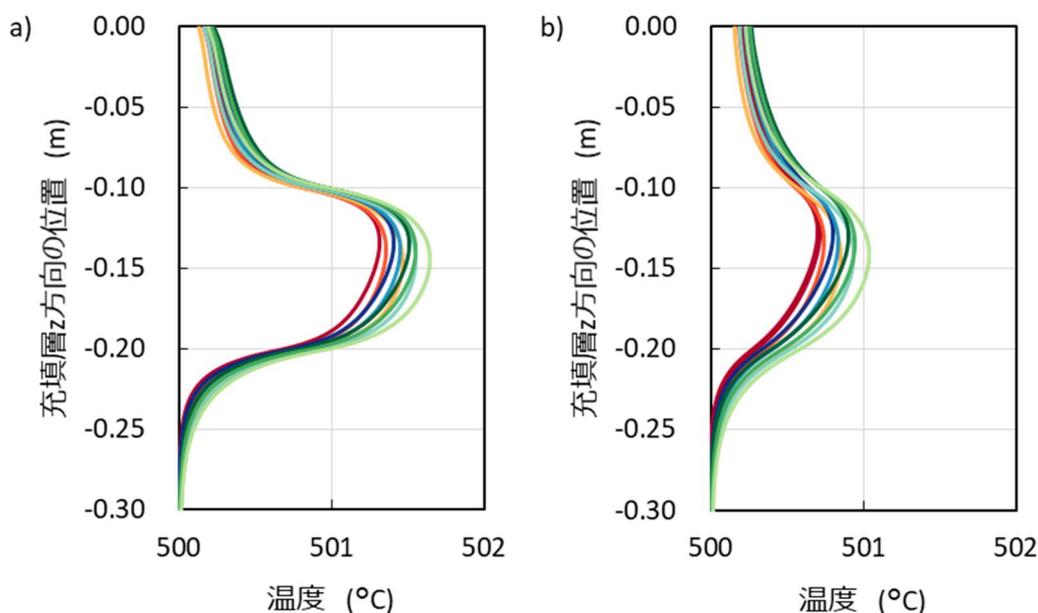


図 5.8 a) 希釈充填層断面中心と b) 内管配管の軸方向の温度分布

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{180u_z\mu}{\Phi_s^2 d_p^2} \frac{(1 - \varepsilon_g)^2}{\varepsilon_g^3} \quad (5.17)$$

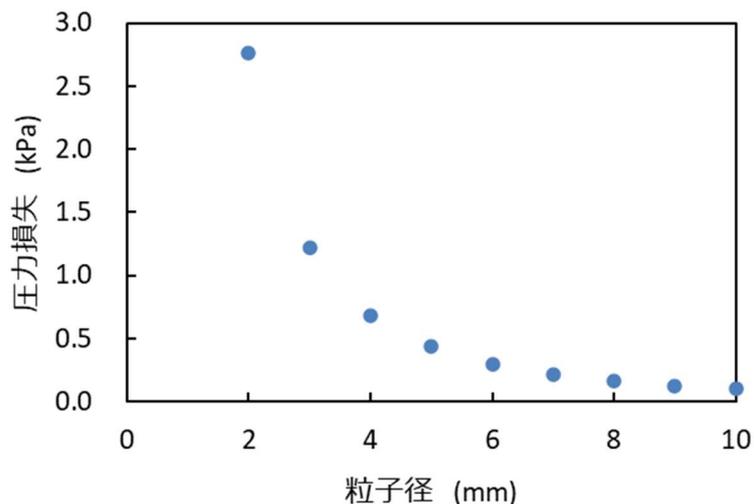


図 5.9 二重管内での圧力損失と粒子径の関係

5.3.3 二重管反応器

図 5.10 に設計した二重管反応器概略図を示す。二重管反応器の内管 (JIS 25A) は反応部である酸化銅処理材 ($\phi 2 \text{ mm}$) を同形状のアルミナボールで希釈した希釈充填層と上下のアルミナ充填層からなる。外管 (JIS 100A/125A) は直径 5 mm のアルミナボールの充填層に 200 NL/min で高温空気を流通させ、内管の温度を一定に保つ役割を担う。内管希釈充填層の断面中心温度は反応器下部より挿入した多点式熱電対により測定し、外管充填層内での内管外壁近傍と外管内壁近傍の温度は外管下部より挿入する熱電対により測定した。

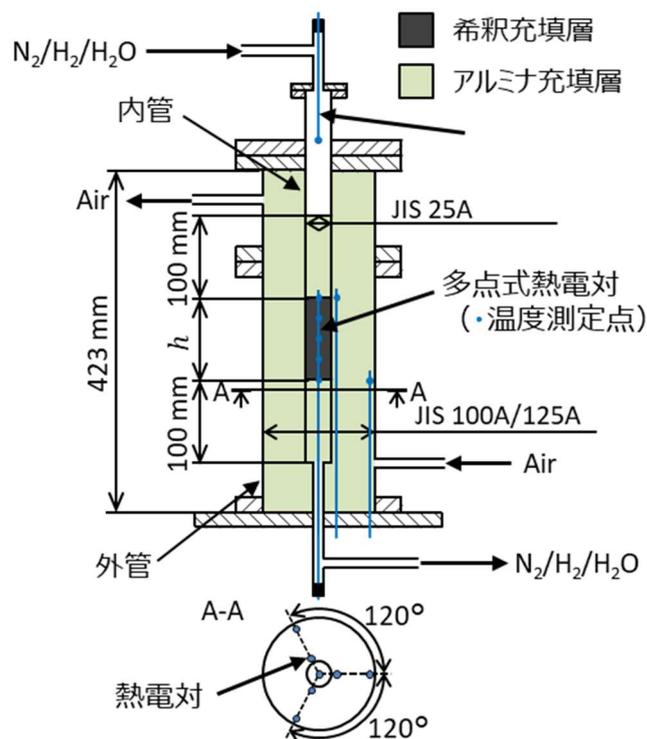


図 5.10 二重管反応器概略図

反応器内の反応熱による温度変化を $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 未満に抑制可能な大気圧での試験条件を表 5.8 に示す. 多孔質材表面での反応速度は雰囲気温度や反応に関する化学種の濃度により変化する. 粒子の見かけの反応速度は粒子表面での物質輸送速度の影響を受け, 流れ場により変化する. そのため, 試験条件は水素・水蒸気濃度, 温度および空塔速度をパラメータとして設定しなければならない. しかしながら, 水素濃度を変化させると等温条件を満たすことができないため, 本論文では水蒸気濃度, 温度および空塔速度をパラメータとした. 各パラメータの設定値は傾向を知るために 3 点以上設定する必要がある. 感度の大きいものについてはより細かく設定する必要がある. 酸化銅による水素酸化反応では, $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下では誘導期間が報告されており, 反応速度に対して温度の感度が最も高いため, $200\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ では $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 刻みで, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上では $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 刻みの計 6 条件とした. 温度 6 条件, 水蒸気濃度 3 条件, 空塔速度 3 条件において, すべての条件でデータを取得する場合には計 54 通りの条件で実験を実施しなければならない. 試験回数が膨大となる. そのため, 試験条件の範囲を網羅的に検証可能な実験計画法 (タグチメソッド) に基づき, 試験条件を決定した. 実験計画法ではパラメータの種類 (因子) と各パラメータでの設定条件数 (水準) の数から, 実験条件が決定可能である. 水素処理システムでは, 設定した因子と水準の数より混合系の L18 直交表により条件 (18 条件) を決定した^[16]. また, 希釈充填層における酸化銅処理材の割合は予備試験の傾向から $1.0\sim 2.5\text{ vol}\%$ に設定し, 目視により均一であることを確認した. 希釈充填層の高さ

(h) は試験時間の制約から反応速度が比較的遅い 200 °C のみ 60 mm とした。

すべての試験において、内管に窒素を流しながら昇温し、試験開始と同時に水素を流通させた。水蒸気を含む試験では水蒸気濃度を安定させる目的で、反応器内の温度が定常となった後に 30 分間窒素と水蒸気を流通させた後に水素を流通させた。

表 5.8 等温試験の条件 (L18 直交表)

試験 No.	温度 °C	空塔速度 mm/s	水素濃度 %	水蒸気濃度 %	充填層高さ (h) mm	酸化銅割合 %
A-1t	200	20.0	3.00	0.00	60.0	2.50
A-2t	200	50.0	3.00	30.0	60.0	2.00
A-3t	200	100	3.00	60.0	100	2.00
A-4t	250	50.0	3.00	0.00	100	2.00
A-5t	250	100	3.00	30.0	100	2.00
A-6t	250	20.0	3.00	60.0	100	2.00
A-7t	300	100	3.00	0.00	100	2.00
A-8t	300	20.0	3.00	30.0	100	2.00
A-9t	300	50.0	3.00	60.0	100	2.00
A-10t	400	20.0	3.00	0.00	100	1.00
A-11t	400	50.0	3.00	30.0	100	1.00
A-12t	400	100	3.00	60.0	100	1.00
A-13t	500	100	3.00	0.00	100	1.50
A-14t	500	20.0	3.00	30.0	100	1.00
A-15t	500	50.0	3.00	60.0	100	1.00
A-16t	600	50.0	3.00	0.00	100	1.00
A-17t	600	100	3.00	30.0	100	1.00
A-18t	600	20.0	3.00	60.0	100	1.00

5.3.4 ストップフロー反応器

一般的なストップフロー法とは分光光度計を用いた反応速度の測定手法の一つで、2種類の液体を瞬間的に混合させ、流れを止めた状態で反応物質の時間的变化を測定し、反応速度を計測する方法である^[17]。本論文では反応物質をガス流通雰囲気下で接触させ、任意の時間が経過した後に反応物質の供給を止め、反応を停止させた状態で反応物質の組成を測定した。一般的なストップフロー法とは異なるものの、反応物質の供給を止めて、反応の帰結である被反応物の時間的变化を追う点では同じため、本論文では上記のガス流通雰囲気下で反応物質の供給を止めて、反応物質の変化を測定することをストップフロー法と称する。ストップフロー反応器の概略図を図 5.11 に示す。ストップフロー

反応器は希釈充填層と同一の雰囲気においてストップフロー試験ができるように設計した。反応管は流れ場が希釈充填層と同様にプラグフローとなるように ($d/d_p > 10$)^[13], 1 inch 管を選定し, 直径 2 mm のアルミナボール充填層中に酸化銅処理材を 3 粒入れた。酸化銅処理材の温度は反応器下部から挿入した熱電対によって測定し, マントルヒータを用いて制御した。また, 反応熱による酸化銅処理材の温度変化は酸化銅処理材の量が少ないため, 無視できるものとした。

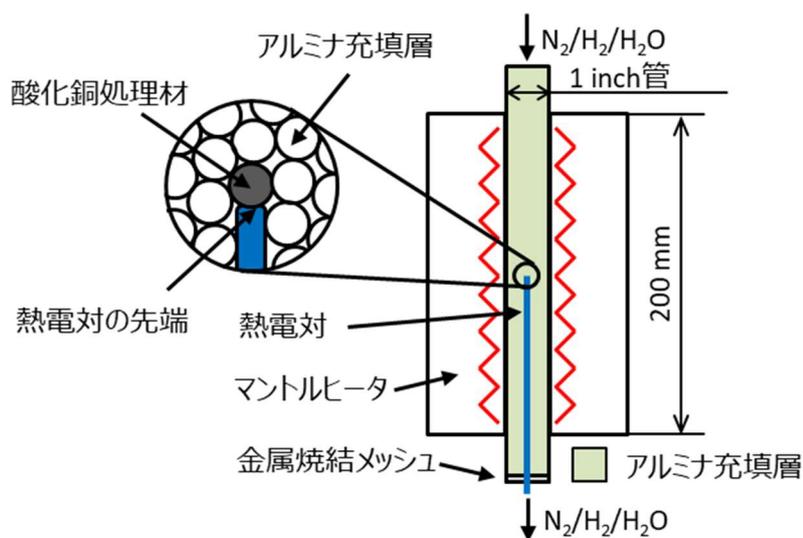


図 5.11 ストップフロー反応器概略図

ストップフロー試験の試験条件を表 5.9 に示す。水素濃度, 水蒸気濃度, 空塔速度は二重管反応器を用いた試験に合わせて設定し, 二重管反応器の試験と同様に, 窒素雰囲気中で昇温した後に水素を流通させた。ストップフロー試験の目的は試験ガス雰囲気での酸化銅処理材の組成および固体表面の変化を測定することが目的のため, 各雰囲気中で設定した保持時間が経過した後に, 水素の供給を断ち, 窒素雰囲気下で室温まで急冷した (~10 分)。冷却後に酸化銅処理材を反応器から取り出し, XRD, XPS および SEM を用いて各種物性を測定した。物性計測の結果から, CuO 還元反応と Cu₂O 還元反応の反応速度や多孔質体の構造の変化, 表面固有の結晶構造の変化を得た。

表 5.9 等温試験の条件 (L18 直交表)

試験 No.	温度 °C	空塔速度 mm/s	水素濃度 %	水蒸気濃度 %
A-1p	200	20.0	3.00	0.00
A-2p	200	50.0	3.00	30.0
A-3p	200	100	3.00	60.0
A-4p	250	50.0	3.00	0.00
A-5p	250	100	3.00	30.0
A-6p	250	20.0	3.00	60.0
A-7p	300	100	3.00	0.00
A-8p	300	20.0	3.00	30.0
A-9p	300	50.0	3.00	60.0
A-10p	400	20.0	3.00	0.00
A-11p	400	50.0	3.00	30.0
A-12p	400	100	3.00	60.0
A-13p	500	100	3.00	0.00
A-14p	500	20.0	3.00	30.0
A-15p	500	50.0	3.00	60.0
A-16p	600	50.0	3.00	0.00
A-17p	600	100	3.00	30.0
A-18p	600	20.0	3.00	60.0

5.3.5 試験装置システム

図 5.12 に試験装置の全体図を示す。試験のガスはボンベで準備し、反応器へ供給する窒素、水素の流量はマスフローコントローラで、水蒸気の濃度はバブラーの水温または蒸発器へのプランジャーポンプ送液量で制御した。反応器の圧力は反応器下流に設置した背圧弁により制御可能であり、試験ガスは予熱した後に反応器へと供給した。反応器入口および出口の水素濃度は熱伝導式水素分析計 (HORIBA 製) により、水蒸気濃度は静電容量式露点計 (Rotronic 製) により 1 秒間隔で測定・記録した。また、熱伝導式水素分析計は水蒸気を含むガス雰囲気では水素濃度を測定できないため、氷水との熱交換により水蒸気を除去したガスの水素濃度を測定した。

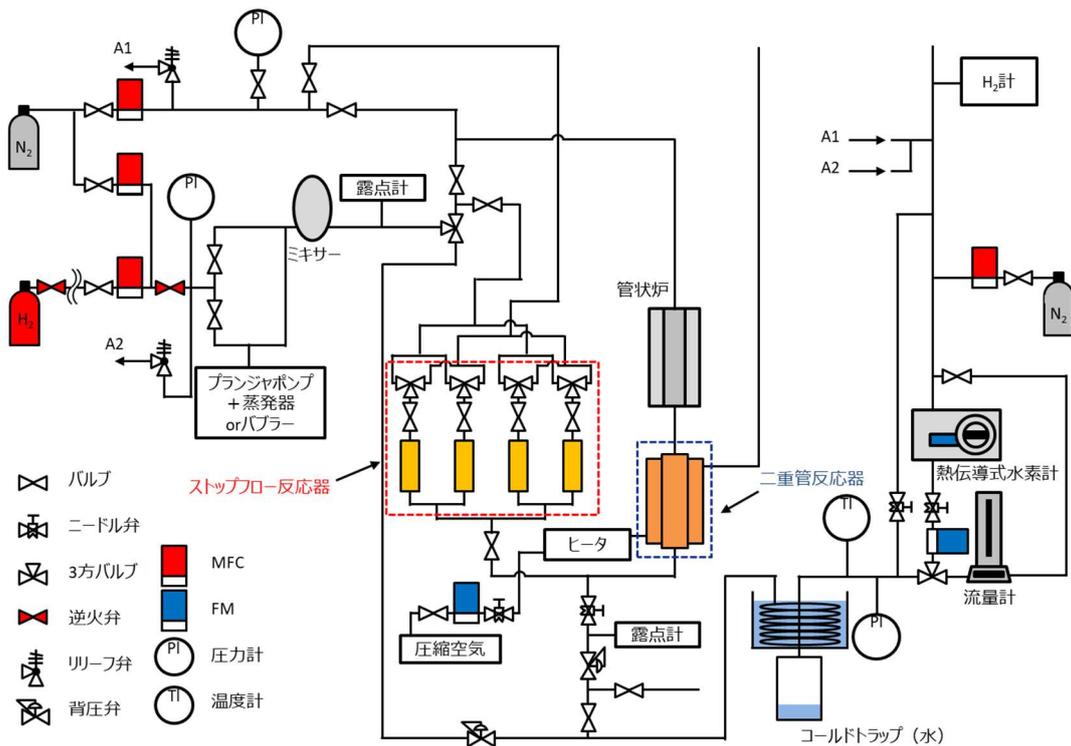


図 5.12 試験装置全体図

5.4 数理モデル

5.4.1 二重管反応器試験の物質輸送モデル

図 5.13 に二重管反応器内管の希釈充填層の計算モデルを示す. 希釈充填層内の流れ場は粒子と反応器内管の径の比よりプラグフローとみなせる ($d/d_p > 10$) ため^[13], 半径方向の濃度は一様である. そのため, 希釈充填層内の輸送現象を式 (5.18) に示すガス主流方向 1 次元の移流拡散方程式によりモデル化した. 式中の ε_g は希釈充填層の空隙率, C_t は混合ガスのモル密度, $X_{g,i}$ は希釈充填床中の化学種 i のモル分率, u_z は空塔速度, $D_{eff,g,i}$ は希釈充填層中の化学種 i の有効拡散係数であり, $D_{eff,g,i}$ は Chapman-Enskog 理論より算出した^[18]. 気相から酸化銅処理材表面への流束は全てのコントロールボリューム内に粒子が均一に充填されていると仮定して $k_i S_g C_t (X_{surf,i} - X_{g,i})$ 項で与えた. ここで, k_i は質量移動係数, S_g は幾何学形状から求めた酸化銅処理材の比表面積, $X_{surf,i}$ は酸化銅処理材表面の化学種 i のモル分率である. 物質輸送係数は $k_i = (Sh D_i)/d_p$ より求め, D_i は拡散係数, d_p はペレット直径, Sh は Sherwood 数である. Sherwood 数は式 (5.19) に示す単一粒子周りの実験式として Reynolds 数 (Re_p) および Schmidt 数 (Sc) の関数として与えた^[19].

酸化銅処理材は球形と近似し, 内部のガス濃度の分布は式 (5.20) に示す球座標一次元の拡散方程式によりモデル化した. ここで, ε_s は酸化銅処理材の空隙率, $X_{s,i}$ は酸化銅処理材内の化学種 i のモル分率, $D_{eff,s,i}$ は酸化銅処理材内での化学種 i の有効拡散係数,

$v_{i,j}$ は反応 j における化学種 i の化学量論係数, N_R は化学反応の数(5本)である. 酸化銅処理材表面でのモル分率($X_{surf,i}$)は式(5.18)との繰り返し計算により決定した. 酸化銅ペレット内の有効拡散係数($D_{eff,s,i}$)は, SEM画像の解析により測定した空隙率, 細孔径および空隙率から予測した屈曲度によりChapman-Enskog理論^[18]を用いて算出した. 酸化銅処理材での水素と水蒸気の吸着量(θ_{eq})は式(5.21)より, CuO と Cu_2O の濃度(C_i)は式(5.22)より求めた. また, 反応速度に関する吸着容量($\Omega(C)$)と被覆率(θ)はそれぞれ式(5.23)および式(5.24)より求めた.

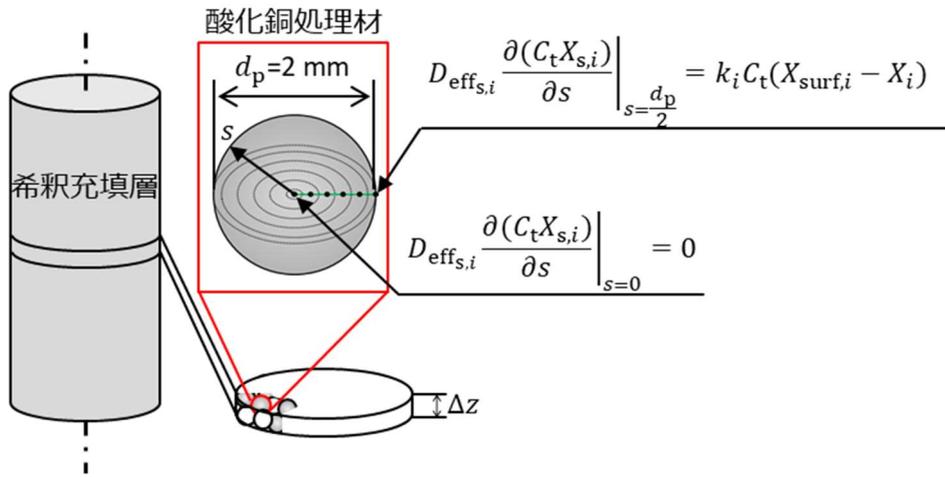


図 5.13 希釈充填層計算モデル

$$\frac{\partial(\varepsilon_g C_t X_{g,i})}{\partial t} + \frac{\partial(u_z C_t X_{g,i})}{\partial z} = D_{eff,g,i} \frac{\partial^2(C_t X_{g,i})}{\partial z^2} + k_i S_g C_t (X_{surf,i} - X_{g,i}) \quad (5.18)$$

$$Sh = 2.0 + 0.6 Re_p^{1/2} Sc^{1/3} \quad (5.19)$$

$$\frac{\partial(\varepsilon_s C_t X_{s,i})}{\partial t} = \frac{1}{s^2} \frac{\partial}{\partial s} \left(D_{eff,s,i} s^2 \frac{\partial(C_t X_{s,i})}{\partial s} \right) - \Omega(C) \sum_{j=1}^{N_R} v_{i,j} r_j \quad (5.20)$$

$$\frac{\partial \theta_{eq,i}}{\partial t} = -\Omega(C) \sum_{j=1}^{N_R} v_{i,j} r_j \quad (5.21)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\Omega(C) \sum_{j=1}^{N_R} v_{i,j} r_j \quad (5.22)$$

$$\Omega(C) = C_{CuO} + C_{Cu_2O} \quad (5.23)$$

$$\theta = \frac{\theta_{eq}}{\Omega(C)} \quad (5.24)$$

希釈充填層内での反応熱に起因した温度変化は 5 °C 未満であり，反応熱による温度変化は無視できる．一方で，希釈充填層断面中心温度の測定結果より放熱による軸方向の温度分布が確認されたため，ガス密度 (ρ_g) の変化による空塔速度 (u_z) の変化を式 (5.25) により求めた．

$$\frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g u_z)}{\partial z} = \sum_{i=1}^{N_s} k_i M_i S_g C_t (X_{surf,i} - X_{g,i}) \quad (5.25)$$

5.4.2 ストップフロー反応器の物質輸送モデル

図 5.14 にストップフロー反応器の計算モデルを示す．充填層内には酸化銅処理材が 3 粒のみのため，充填床内の水素と水蒸気の濃度は一様であると仮定し，酸化銅処理材は充填層内と同様に式 (5.26) に示す化学種 i のモル分率についての球座標 1 次元拡散方程式によりモデル化した．酸化銅処理材の半径方向の流束は Dusty-Gas モデルに則り求めた有効拡散係数 ($D_{eff,dusty,i}$) を用いて算出した．Dusty-Gas モデルは多孔質内での化学種間の輸送の障害と全圧勾配を駆動力とした粘性流れを考慮できるため Fick の拡散モデルより詳細に多孔質内での物質輸送を計算可能である^[20, 21]．

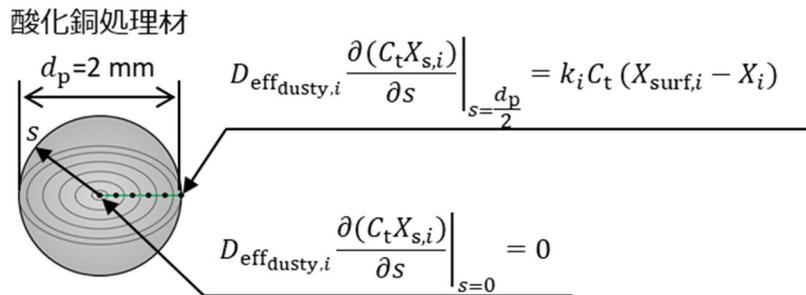


図 5.14 ストップフロー反応器の計算モデル

$$\frac{\partial(\varepsilon_s C_t X_{s,i})}{\partial t} = \frac{1}{s^2} \frac{\partial}{\partial s} \left(D_{eff,dusty,i} s^2 \frac{\partial(C_t X_{s,i})}{\partial s} \right) - \Omega(C) \sum_{j=1}^{N_R} v_{i,j} r_j \quad (5.26)$$

5.5 誘導期間の要因の同定

5.5.1 細孔構造の変化

図 5.15 に SEM により撮影した反応前の酸化銅処理材の画像を示す．同図より，酸化銅処理材中の二次粒子のサイズは数 μm 程度であった．酸化銅処理材の見かけの反応速度に関係する処理材多孔質の構造の変化は SEM により撮影した画像から数値化した．具体的には画像解析ソフトである Image J を用い，撮影した SEM 画像中の細孔（黒い領域）と二次粒子（白い領域）をピクセル輝度値から識別して細孔の断面積と濡れぶち長さを計測した．計測値から等価な細孔直径と比表面積を求め，これを細孔内の構造とした．細孔と二次粒子の閾値である輝度値は一般的なインクジェットプリンターの黒色を基準に設定した^[22]．また，SEM 画像のサンプル数は統計学の観点から検討に必要なデータ数^[23]を確保すべく各サンプルを 30 枚用意した．

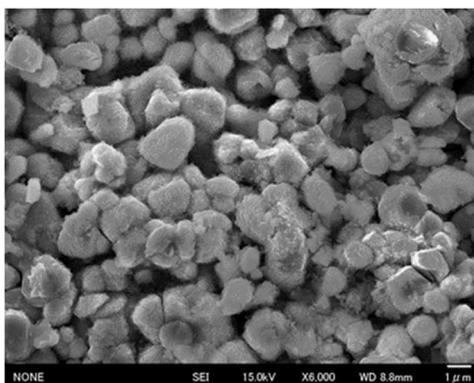


図 5.15 酸化銅処理材反応前の SEM 画像

図 5.16 に反応前と各試験温度で完全に還元反応が完了したサンプルの細孔直径の度数分布を示す．同図から反応場の温度が高いほど 100 nm 程度の細孔の数が増加する傾向となったものの，細孔分布の極大値は反応場の温度に寄らず 90~110 nm であり，反応によって形成される細孔の径は反応場の温度に因らず一定であった．反応場の温度と細孔構造を代表する細孔径の関係から細孔構造に起因する拡散速度の変化は考えられないため，多孔質体での水素の拡散は誘導期間の主要因となり得ないことが示唆された．

図 5.17 に SEM 画像より求めた反応前を基準とした各反応場の温度における細孔内の比表面積の変化を示す．同図より 250 °C 以下では反応場の温度が高いほど比表面積は増加する傾向であるものの，250 °C 以上では反応前の約 1.6 倍であった．以上の反応場の温度と比表面積の関係から反応の進行に伴う比表面積の増加に起因した反応速度の変化が予想される．

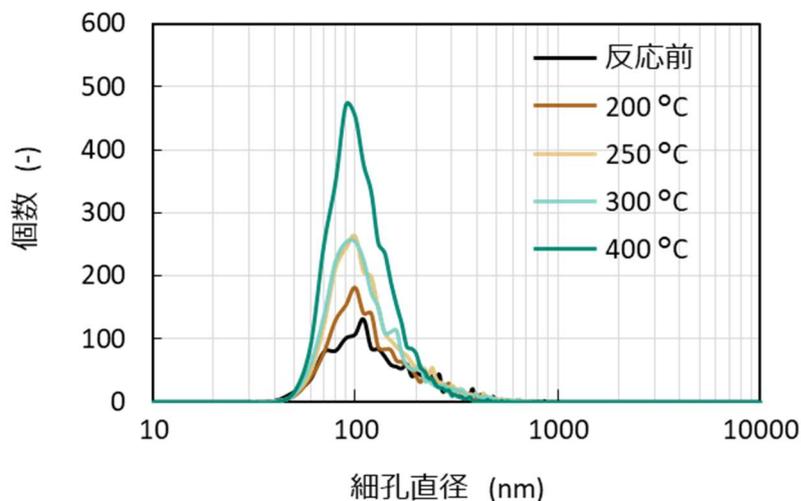


図 5.16 各温度での細孔直径の度数分布

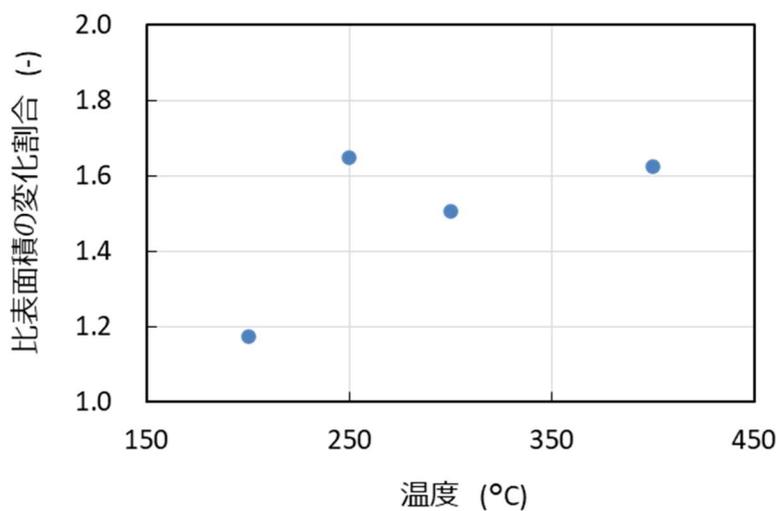


図 5.17 反応前を基準とした比表面積の変化割合

5.5.2 表面固有の結晶構造

酸化銅表面固有の結晶構造が誘導期間へ及ぼす影響を調査するために誘導期間中の酸化銅表面の結晶構造を XPS によって測定した. XPS は測定方法に起因して深さ 50 nm までの結晶構造が検出されるものの, SEM により撮影した酸化銅二次粒子の径は $\sim 5 \mu\text{m}$ であったため, 二次粒子表面のみを測定していると判断した. 反応前とストップフロー反応器を用いて水素 3%雰囲気下で還元率が約 30%となるまで保持した試料の測定結果を図 5.18a) と 5.18b) にそれぞれ示す. 分離波形は Gauss-Lorentz 関数を仮定し, 化学的に妥当かつ残差平方和が最も小さくなる波形の組み合わせを, 測定値に対するフィッティングにより求めた^[24]. 同図より, 反応前と 30%まで還元させた試料では, 波形

分離の結果から結合エネルギーが 933 eV と 931 eV の 2 種類の結晶構造が確認された。酸化銅の結合エネルギーは 933.6 eV と報告されているため^[25,26], 結合エネルギーが 931 eV の結晶構造が表面固有の水素の吸着しにくいサイトであると推測される。

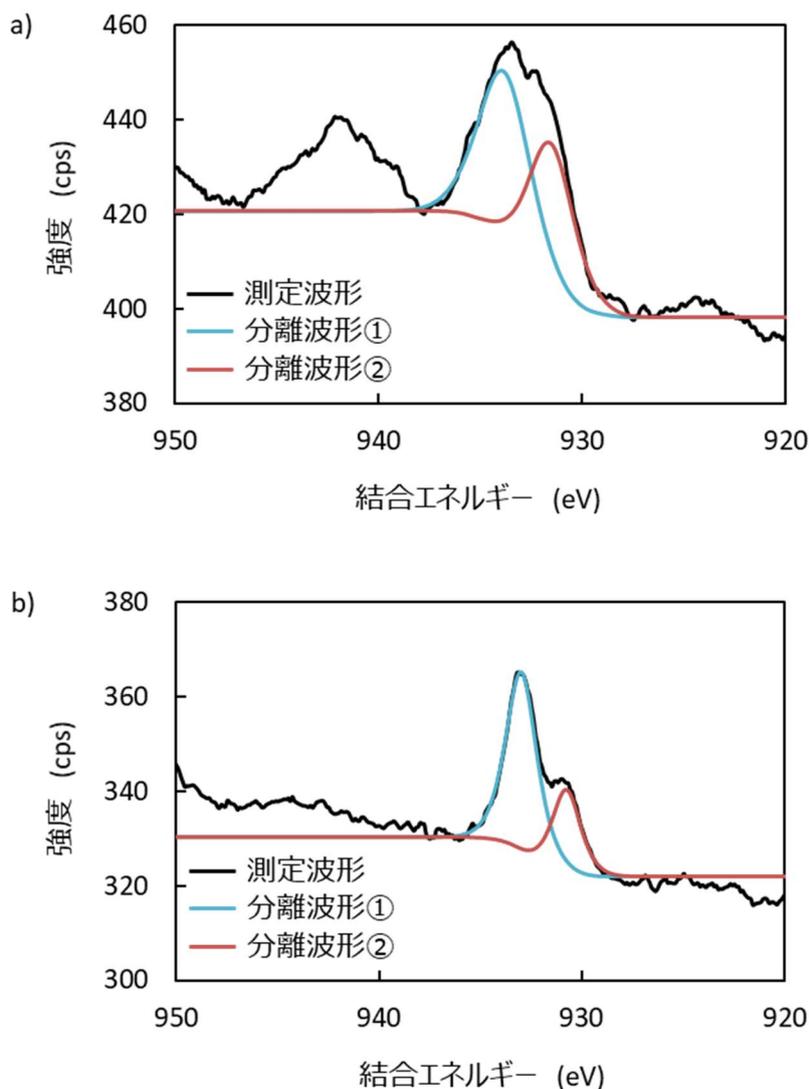


図 5.18 a) 反応前と b) 還元率 30%のときの酸化銅処理材表面の結合エネルギー

5.5.3 数理モデルによる主要因の同定

上記の SEM と XPS による構造変化と結晶構造の解析から、誘導期間の要因として比表面積の変化と表面固有の水素の吸着しにくいサイトが挙げられる。誘導期間の影響が無視できないと思われる水蒸気を含まない 200~300℃でのストップフロー試験の結果と比表面積と表面固有の結晶構造の影響を組み込んだ数理モデルの計算結果の比較によって、誘導期間の主要因の同定を試みた。水蒸気を含まないガス条件のため、数理モ

デルでは表 5.4 の素反応スキームから水蒸気吸着・脱離反応を除いた、表 5.10 に示す 3 本の反応速度式を生成項として与え、式中の頻度因子および活性化エネルギーは試験結果とのフィッティングにより求めた。比表面積の増加による反応速度の変化と表面固有の結晶構造の影響はそれぞれ $S_s(C)$ と $F_{\text{poor}}(C)$ として水素吸着反応の反応速度式 (式 (5.27)) に濃度補正項として考慮した。 $S_s(C)$ では比表面積が図 5.17 に示す測定値まで、還元率に対して線形的に変化すると仮定した。 $F_{\text{poor}}(C)$ は水素が結晶構造内部の酸化銅を直接還元できず、酸化銅表面の吸着しにくいサイトから順に反応していくと仮定して、水素の吸着しにくいサイトの割合 (σ_{poor}) を閾値に式 (5.30), (5.31) に示す 2 種類の式を与えた。表面での吸着しにくいサイトでの反応 ($B(C) \leq \sigma_{\text{poor}}$) のとき、 F_{poor} は式 (5.30) で示される $B(C)$ の二次関数で与えられ、 $B(C)=0$ では 0.01 となる。表面の水素が吸着しにくいサイトが還元された後 ($B(C) > \sigma_{\text{poor}}$) は、 $F_{\text{poor}}(C)$ を 1.0 とし、 $B(C) = \sigma_{\text{poor}}$ のとき連続かつ微分可能となるようにした。ここで、 $B(C)$ は CuO および Cu₂O の還元度であり、 $B(C) = 1 - \Omega(C)/\Omega$ で定義され、 $\Omega(C)$ および Ω_{vir} 酸化銅中の酸素のモル密度の瞬時値と初期値である。

表 5.10 考慮した素反応と反応速度式

反応名	化学反応式	反応速度式	式番
H ₂ 吸着	H ₂ + σ → H ₂ σ	$r_{\text{H}_2\text{ads}} = A_{\text{H}_2\text{ads}} \exp\left(-\frac{E_{\text{H}_2\text{ads}}}{RT_s}\right) C_t X_{\text{g,H}_2} (1 - \theta_{\text{H}}) S_s(C) F_{\text{poor}}(C)$	(5.27)
CuO 還元	H ₂ σ + 2CuO → Cu ₂ O + H ₂ Oσ	$r_{\text{CuOred}} = A_{\text{CuOred}} \exp\left(-\frac{E_{\text{CuOred}}}{RT_s}\right) C_{\text{CuO}} \theta_{\text{H}}^2$	(5.28)
Cu ₂ O 還元	H ₂ σ + Cu ₂ O → 2Cu ⁰ + H ₂ Oσ	$r_{\text{Cu}_2\text{Ored}} = A_{\text{Cu}_2\text{Ored}} \exp\left(-\frac{E_{\text{Cu}_2\text{Ored}}}{RT_s}\right) C_{\text{Cu}_2\text{O}} \theta_{\text{H}}^2$	(5.29)

($0 < B(C) \leq \sigma_{\text{poor}}$ のとき)

$$F_{\text{poor}}(C) = -\frac{0.99}{\sigma_{\text{poor}}^2} (B(C) - \sigma_{\text{poor}})^2 + 1.0 \quad (5.30)$$

($B(C) > \sigma_{\text{poor}}$ のとき)

$$F_{\text{poor}}(C) = 1.0 \quad (5.31)$$

$$B(C) = \frac{1 - \Omega(C)}{\Omega_{\text{vir}}} \quad (5.32)$$

図 5.19 に誘導期間の影響があると思われる 200 °C と 250 °C での試験と比表面積の影響のみを考慮 ($\sigma_{\text{poor}} = 0$) した数理モデルの計算の結果を示す。試験では各温度とも反応初期で酸化銅組成の変化しない時間があり、誘導期間と見られる。 $S_s(C)$ を一定値として与えた場合と反応率に応じた線形変化として与えた場合で比較したところ、250 °C では反応が加速される結果が得られたものの、比表面積のみでは酸化銅組成の変化を模擬できなかった。そのため、比表面積の変化は誘導期間の主要因ではないことが明らかとなった。図 5.20 に 200~300 °C 条件での表面構造変化と水素の吸着しにくい吸着サイトの影響を考慮した数理モデルと試験の結果を示す。同図から吸着サイトの影響を考慮した素反応スキームによって誘導期間を含む酸化銅還元反応の非定常的な挙動を精度よく模擬でき、誘導期間の主要因は酸化銅表面の水素が吸着しにくいサイトによるものである証左を得た。

		表面積 $S_s(C)$	No.A-1p (200 °C)	No.A-4p (250 °C)
計算	CuO	線形変化	— (solid blue)	— (solid green)
	Cu ₂ O	線形変化	- · - (dash-dot blue)	- · - (dash-dot green)
	CuO	一定値	- - - (dashed blue)	- - - (dashed green)
	Cu ₂ O	一定値	⋯ (dotted blue)	⋯ (dotted green)
実験	CuO	— (solid black)	■ (solid blue)	■ (solid green)
	Cu ₂ O	— (solid black)	▲ (solid blue)	▲ (solid green)

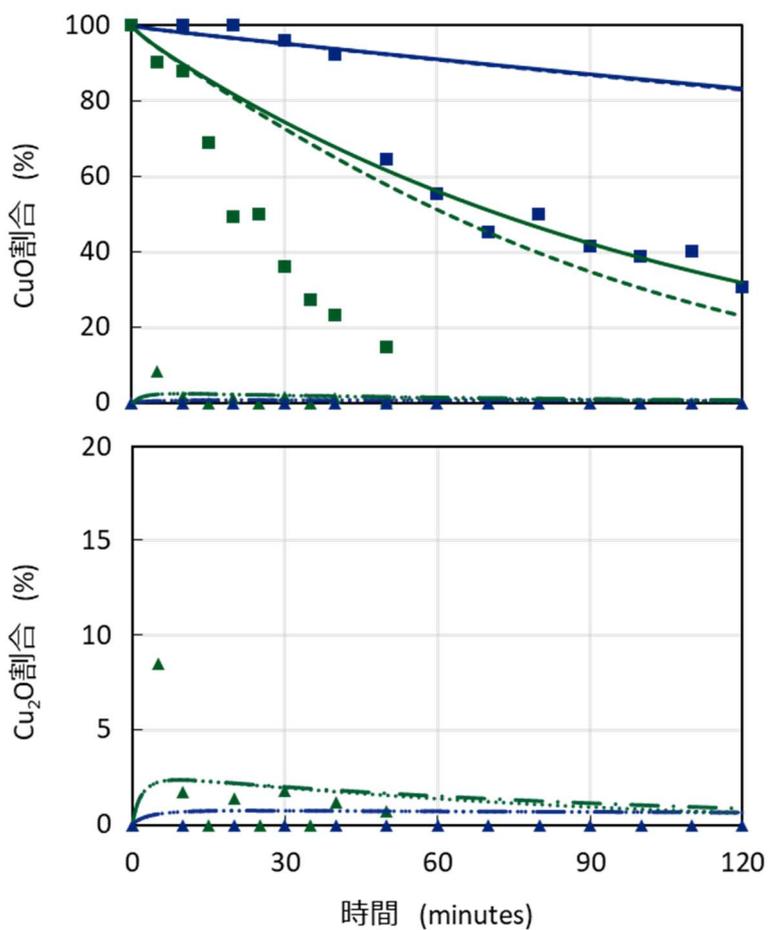


図 5.19 試験と比表面積の影響のみを考慮した数理モデルの結果 ($\sigma_{poor} = 0.0$)

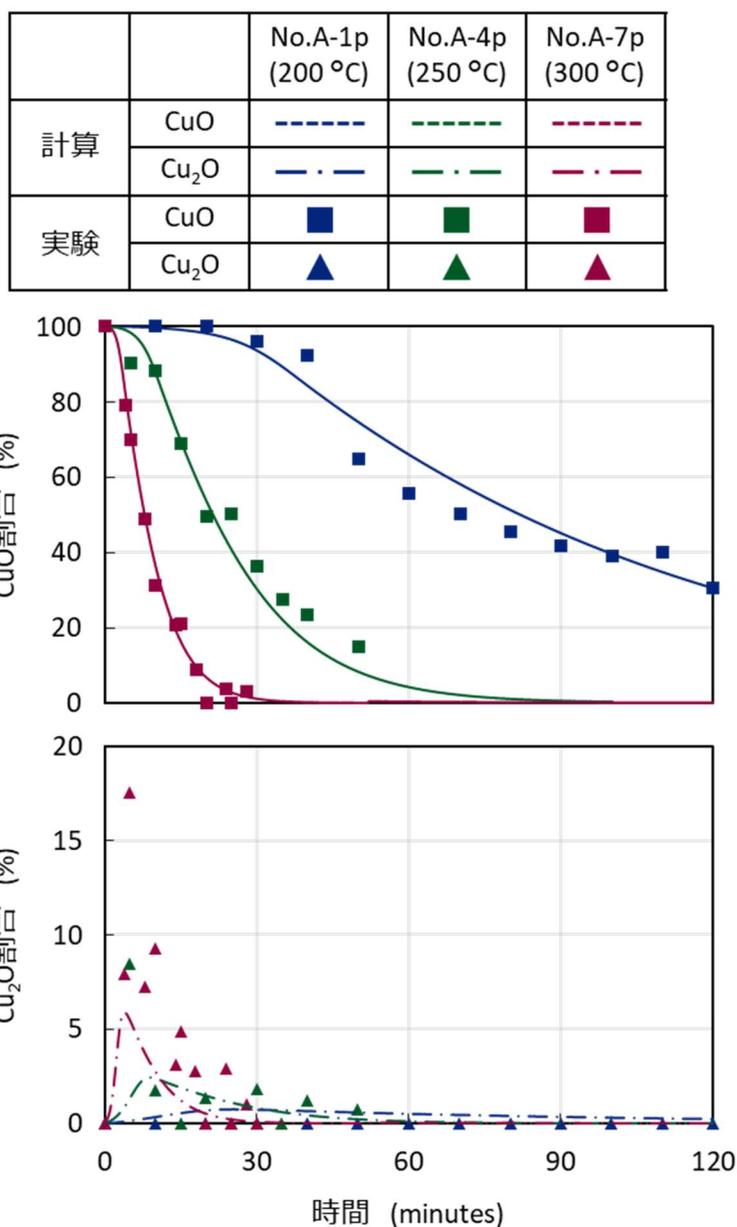


図 5.20 試験と比表面積および結晶構造の影響を考慮した数理モデルの結果 ($\sigma_{poor} = 0.15$)

5.5.4 反応速度式

上記の検討から二重管反応器試験とストップフロー試験の結果の整理には、式 (5.33) ~ (5.39) に示す反応速度 (r_j) は活性化エネルギー (E)、頻度因子 (A)、気体定数 (R)、モル分率 (X)、気体の全モル濃度 (C_t)、固体の濃度 (C)、表面被覆率 (θ) から成る Arrhenius 則の式を用いた。水素は CuO および Cu₂O の表面に解離吸着するため^[3]、式 (5.33) の解離吸着の反応速度式を与えた。水蒸気は CuO および Cu₂O 表面にある水素と同一のサイトに競争吸着し、化学吸着状態となる^[5,27]。そのため、水蒸気の吸着・脱

離反応は式 (5.34), (5.35) に示す Langmuir-Hinshelwood 機構の式を与え, 競争吸着の影響は反応式中の $(1 - \theta_H - \theta_{H_2O})$ 項により考慮した. 酸化銅表面での構造変化と結晶構造に関する検討から, 水素と水蒸気の脱離反応には比表面積と表面固有の結晶構造が影響するため, 上記での検討と同じく, 濃度の補正項として $S_s(C)$ と $F_{\text{poor}}(C)$ をそれぞれ考慮した. 反応前後での比表面積 ($S_s(C)$) は還元率に対して線形的に変化すると仮定し, 変化割合は 200 °C で反応後に 1.2 倍, 250 °C 以上では 1.6 倍とした. 表面固有の結晶構造の影響は吸着反応の濃度補正項 ($F_{\text{poor}}(C)$) は表面固有の結晶構造が含まれているサイトの割合 (σ_{poor}) を閾値として還元率 ($B(C)$) に対して異なる 2 種類の式を与えた. $B(C) \leq \sigma_{\text{poor}}$ のとき, $F_{\text{poor}}(C)$ は式 (5.36) で示される $B(C)$ の二次関数で与えられ, $B(C)=0$ では 0.01 となる. $B(C) > \sigma_{\text{poor}}$ の場合, $F_{\text{poor}}(C)$ は 1.0 の一定値とし, $B(C) = \sigma_{\text{poor}}$ のとき連続かつ微分可能となるようにした (式 (5.37)). ここで, $B(C)$ は CuO および Cu₂O の還元度であり, $B(C) = 1 - \Omega(C)/\Omega$ で定義され $\Omega(C)$ および Ω_{vir} 酸化銅中の酸素のモル密度の瞬時値と初期値である. 誘導期間中での反応は起点となるサイトから放射状に反応場が形成されると報告されるため^[28], 水素の吸着しにくいサイトの影響を還元率の 2 乗で表記した $F_{\text{poor}}(C)$ は妥当な仮定であると判断した.

誘導期間の反応の挙動は表面の状態に対して感度が高いため, 酸化銅や酸化銅ペレットの製造方法に依存して σ_{poor} が変化する可能性がある. そのため, σ_{poor} は後述の試験結果に対する実験結果のフィッティングにより決定した.

(水素吸着反応)

$$r_{\text{H}_2\text{ads}} = A_{\text{H}_2\text{ads}} \exp\left(-\frac{E_{\text{H}_2\text{ads}}}{RT}\right) C_t X_{\text{s,H}_2} (1 - \theta_H - \theta_{\text{H}_2\text{O}})^2 S_s(C) F_{\text{poor}}(C) \quad (5.33)$$

(水蒸気吸着反応)

$$r_{\text{H}_2\text{Oads}} = A_{\text{H}_2\text{Oads}} C_t X_{\text{s,H}_2\text{O}} (1 - \theta_H - \theta_{\text{H}_2\text{O}}) S_s(C) F_{\text{poor}}(C) \quad (5.34)$$

(水蒸気脱離反応)

$$r_{\text{H}_2\text{Odes}} = A_{\text{H}_2\text{Odes}} \exp\left(-\frac{E_{\text{H}_2\text{Odes}}}{RT}\right) \theta_{\text{H}_2\text{O}} S_s(C) F_{\text{poor}}(C) \quad (5.35)$$

($0 < B(C) \leq \sigma_{\text{poor}}$ のとき)

$$F_{\text{poor}}(C) = -\frac{0.99}{\sigma_{\text{poor}}^2} (B(C) - \sigma_{\text{poor}})^2 + 1.0 \quad (5.36)$$

(When $B(C) > \sigma_{\text{poor}}$ のとき)

$$F_{\text{poor}}(C) = 1.0 \quad (5.37)$$

CuO 還元反応と Cu₂O 還元反応の反応速度式は式 (5.38, 5.39) に示す, 濃度と被覆率の指数を化学量論係数で与える一般的な Arrhenius 則の式とした^[29].

(CuO 還元反応)

$$r_{\text{CuOred}} = A_{\text{CuOred}} \exp\left(-\frac{E_{\text{CuOred}}}{RT}\right) C_{\text{CuO}} \theta_{\text{H}} \quad (5.38)$$

(Cu₂O 還元反応)

$$r_{\text{Cu}_2\text{Ored}} = A_{\text{Cu}_2\text{Ored}} \exp\left(-\frac{E_{\text{Cu}_2\text{Ored}}}{RT}\right) C_{\text{Cu}_2\text{O}}^{0.5} \theta_{\text{H}} \quad (5.39)$$

5.6 フィッティングによる反応速度の定式化

5.6.1 誘導期間のモデル化

図 5.21a) ~5.21c) に実験と数理モデルを用いた計算によって得られた水蒸気を含まない 200~300 °C 条件での二重管反応器出口水素および水蒸気濃度の時間変化を示す。水素濃度は試験開始後に低下し、最小値に達した後には上昇する傾向となった。水蒸気濃度は水素濃度の推移と逆の傾向となり、出口濃度が増加した後、最大値からゆっくりと減少した。数理モデルを用いて求めた水素濃度は実験値と概ね一致したものの、水蒸気濃度は実験結果に比べて応答が遅れる傾向となった。この偏差は、式の係数を決定する際に、水蒸気の挙動よりも水素の挙動の適合を優先することに起因するものである。水素、水蒸気、および吸着サイト間の相互作用は、仮定した反応スキームよりも複雑である可能性があるものの傾向的には良好な一致が見られるため、実機設計の面では十分な精度であると判断した。各条件で空塔速度が異なるため、図 5.21a) ~5.21c) に示す反応器出口濃度のみでは、温度に対する反応速度の変化を評価できない。温度に対する水素酸化反応の反応速度を比較するために、見かけの反応速度 (r_{ap}) を式 (5.40) により求めた。ここで、式 (5.40) 中の ΔX_{H_2} は反応器の入口と出口の間の濃度差、 Q はガス流量、 V_{pCuO} は固相中の酸化銅ペレットの体積比、 V_{dill} は希釈された充填層の体積である。図 5.22 に実験と数理モデルを用いた計算の結果である反応器出口水素濃度の推移から得られた r_{ap} の時間変化を示す。温度に関係なく、反応の初期段階では水素の酸化はほとんど確認できず、時間の経過と共に水素酸化反応は加速する傾向であった。反応初期の反応速度の増加 ($\partial r_{\text{ap}}/\partial t \geq 0$) は誘導期間であり、反応器の温度が上昇するにつれて、誘導期間の長さは減少した。誘導期間中の反応は Arrhenius 則に従い、反応速度は温度の上昇と共に増加した。誘導期間中の反応速度の増加は、酸化銅二次粒子内での反応場が酸化銅バルクに移動するにつれて、水素が吸着しにくいサイトの割合が減少する裏付けとなる。そのため、誘導期間中に補正係数 ($F_{\text{poor}}(C)$) が増加する素反応モデルによって反応の模擬が可能であることが示された。実際に、試験により得られた水素酸化反応と時間の関係は、数理モデルにより予測された誘導期間の長さと一致する。誘導期間後の反応速度の減少は ($\partial r_{\text{ap}}/\partial t < 0$) 反応の進行に伴う反応可能な CuO の減少に起因するものである。CuO の減少による反応速度の低下は誘導期間中であっても発生するため、吸着サイトに起因する反応の加速と CuO の減少に起因する反応の減速の関係か

ら反応速度の傾きが決定される。試験結果へのフィッティングにより決定した誘導期間の長さに影響を与える水素の吸着しにくいサイトは SEM により測定した二次粒子の大きさから、厚さ $\sim 0.4 \mu\text{m}$ 程度であった。この吸着不良サイトの厚みは、一般に結晶表面に観察される結晶構造の不均一な層の厚みよりも薄く、十分妥当である^[30]。

$$r_{\text{ap}} = \frac{C_t \Delta X_{\text{g,H}_2} Q}{V_{\text{pCuO}} V_{\text{dill}}} \quad (5.40)$$

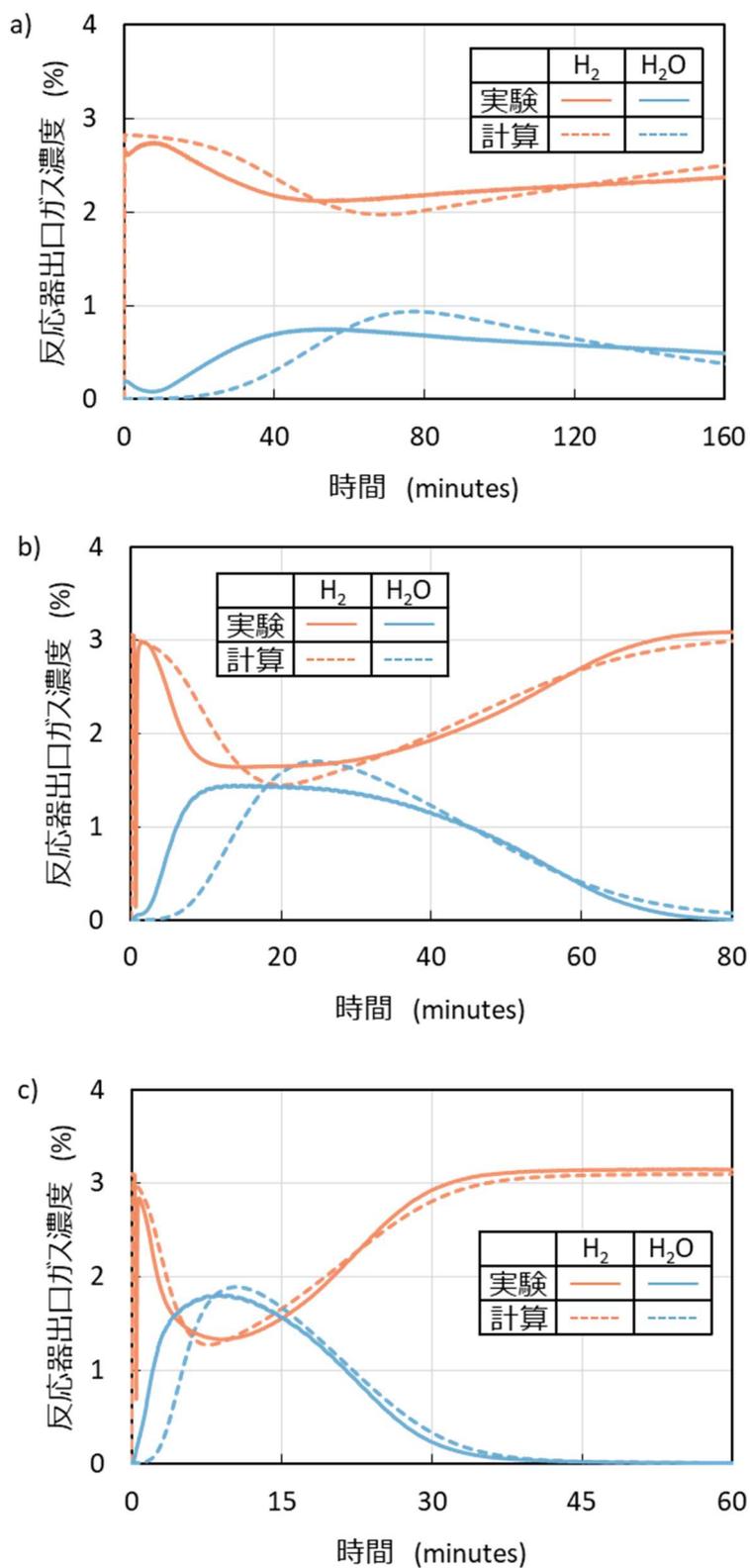


図 5.21 水蒸気を含まない a) 200 °C, b) 250 °C, c) 300 °C 条件での反応器出口における水素と水蒸気濃度の時間変化

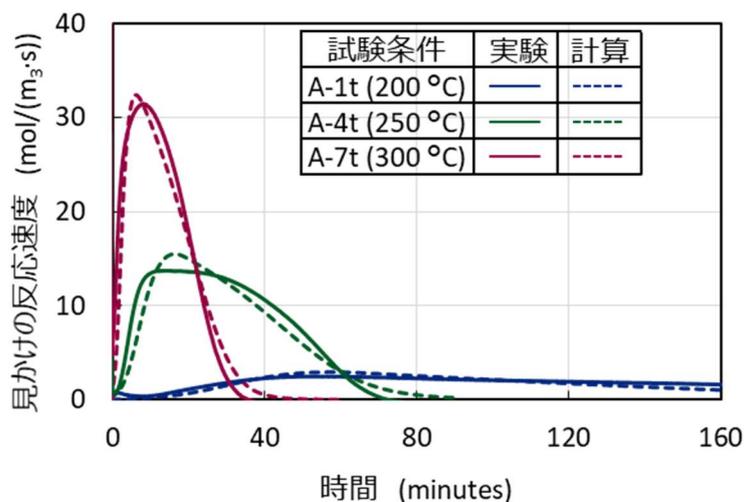


図 5.22 水蒸気を含まない 200～300 °C 条件での二重管反応器試験と数理モデルにより得られた見かけの反応速度の変化

図 5.23 に水蒸気を含まない 200～300 °C 雰囲気での試験と数理モデルにより得られた酸化銅処理材組成の変化を示す。同図より、希釈充填層での試験と同様に誘導期間と思われる反応の進行と共に反応速度が加速される傾向が得られた。反応中間体として生成される Cu_2O のピーク値は、温度が高いほど大きくなる傾向であった。検出された Cu_2O の量は、 Cu_2O が生成される CuO 還元反応と Cu_2O が還元される Cu_2O 還元反応の差により決まる。高温での Cu_2O 生成量のピーク値の増加から、 CuO 還元反応の温度上昇に対する反応速度の変化量は Cu_2O 還元反応の変化量よりも大きい。実際にフィッティングによって得られた CuO 還元反応の活性化エネルギー (E_{CuOred}) と Cu_2O 還元反応の活性化エネルギー ($E_{\text{Cu}_2\text{Ored}}$) はそれぞれ 60 kJ/mol と 50 kJ/mol であった。そのため、温度の上昇と共に酸化銅還元反応の律速は CuO 還元から Cu_2O 還元に変化し、総括反応を考える場合の反応の見かけの活性化エネルギーは減少する。

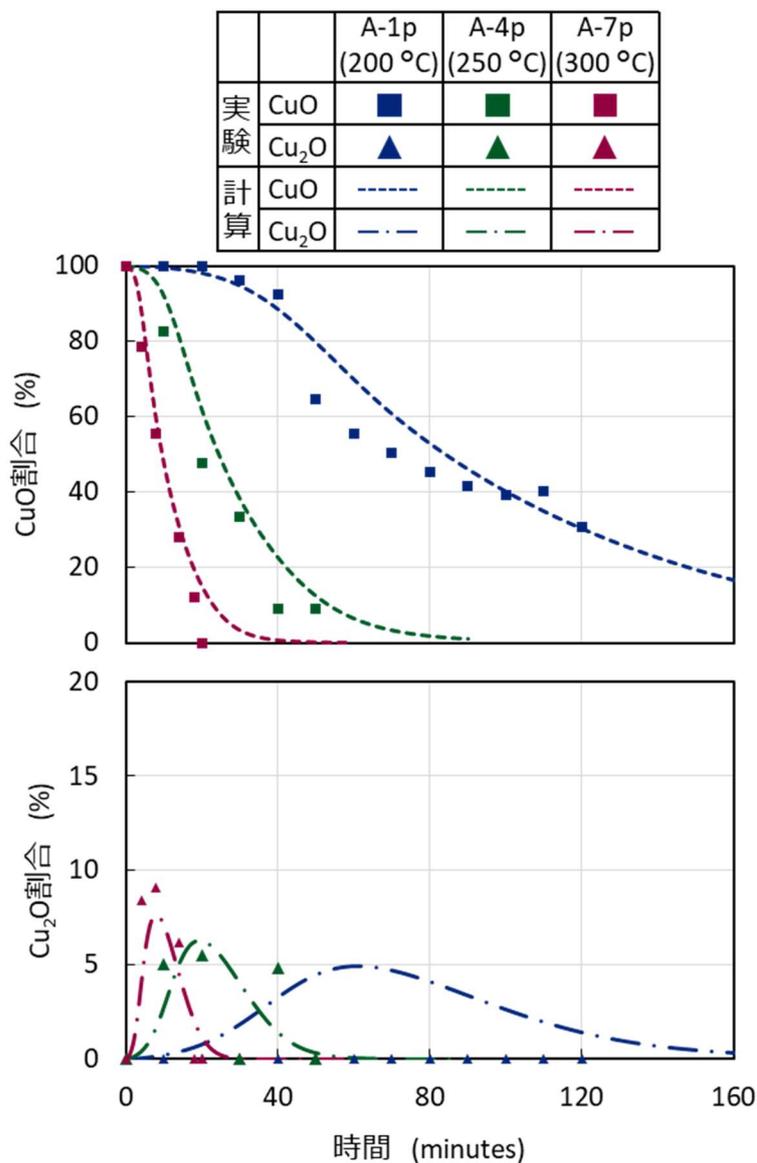


図 5.23 水蒸気を含まない 200～300 °C 条件での酸化銅組成の変化

5.6.2 水蒸気による反応抑制

図 5.24a) および 5.24b) に 250 °C と 300 °C 条件での試験と数理モデルの計算の結果から式 (5.40) により算出した見かけの反応速度の推移を示す。両図より、水蒸気雰囲気では水素酸化反応が抑制される結果が得られた。図 5.24b) の 300 °C での結果では試験開始 20 分後から反応速度の増加が検出され、45 分ごろから反応速度が徐々に減少する傾向がみられた。また、200 °C 雰囲気での水蒸気を含む試験 (試験 No.2t および 3t) では反応器出口での水素濃度の変化は測定機器の検出限界 ($\pm 0.05 \text{ mol}\%$) であったため、反応が生じないか十分遅い。

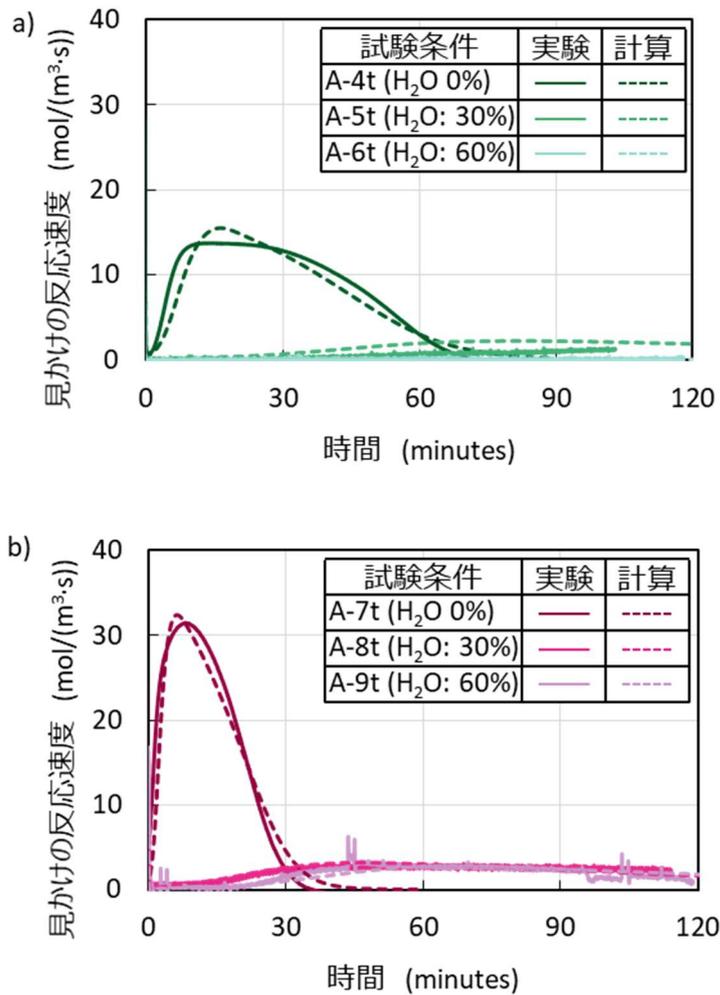


図 5.24 a) 250, b) 300 °C 条件での二重管反応器試験と数理モデルにより得られた見かけの反応速度の変化

図 5.25a) ~5.25c) に数理モデルによって求めた二重管反応器の酸化銅処理材の水素と水蒸気の被覆率の時間変化を示す。水素の被覆率は水素吸着時に増加し、還元反応が生じると減少するため、水素吸着反応と CuO 還元反応・ Cu_2O 還元反応の速度の差に依存する。一方、水蒸気の被覆率は還元反応による水蒸気の生成と脱離反応に依存する。そのため、 CuO 還元反応と Cu_2O 還元反応が水蒸気の脱離速度よりも速い場合、水蒸気の被覆率は一時的に増加し、 CuO 還元反応と Cu_2O 還元反応の反応速度が遅くなると、水蒸気の被覆率は各雰囲気での平衡に近づく。水素の被覆率は大部分が 1%以下であるため、吸着した水素は即座に CuO 還元反応および Cu_2O 還元反応消費される。一部の条件では試験後半の CuO 還元反応と Cu_2O 還元反応の速度が遅いときに限り、水素吸着反応が還元反応の速度よりも速くなるため、水素の被覆率は 10%を超える。水素被覆率の変化の傾向から、反応全体の律速段階は水素吸着であると推測される。水蒸気雰囲気

気下での水素酸化反応の抑制は被覆率により説明できる。水素と水蒸気は同一の吸着サイトに対して競争吸着するため、水蒸気が吸着しているサイトに対して水素は吸着できない。200~300 °C 温度域では水蒸気吸着反応の反応速度は水素吸着の反応速度と比べて十分大きく、吸着サイトの大部分を水蒸気が占有している。そのため、水蒸気が含まれるガス条件では水素が吸着可能なサイトが限定され、反応速度が低下する。水蒸気被覆率の平衡値は、温度の上昇と共に減少するため、水素の吸着可能なサイトが増加する。温度と水蒸気被覆率の平衡の関係から、温度上昇と共に水素雰囲気での水素吸着反応の反応速度は大きくなるため、水蒸気雰囲気下でも温度が高いほど水素酸化反応の反応速度が大きくなる傾向となった。

図 5.26a) および 5.26b) に 250~300 °C 条件でのストップフロー試験と数理モデルによって得られた酸化銅処理材の組成の変化を示す。両図より、温度や水蒸気濃度に関わらず CuO の減少と同時に Cu₂O が増加する傾向であった。反応の速度は水蒸気濃度が高く、温度が低いほど遅くなるものの、誘導期間の傾向と一致している。また、Cu₂O 組成の最大値を比べると、水蒸気濃度に関係なく各温度で最大値がほぼ同じであった。以上の CuO と Cu₂O の組成変化の傾向から、水蒸気は CuO 還元反応と Cu₂O 還元反応に直接影響せず、酸化銅表面への水素吸着のみを阻害していることが示唆された。

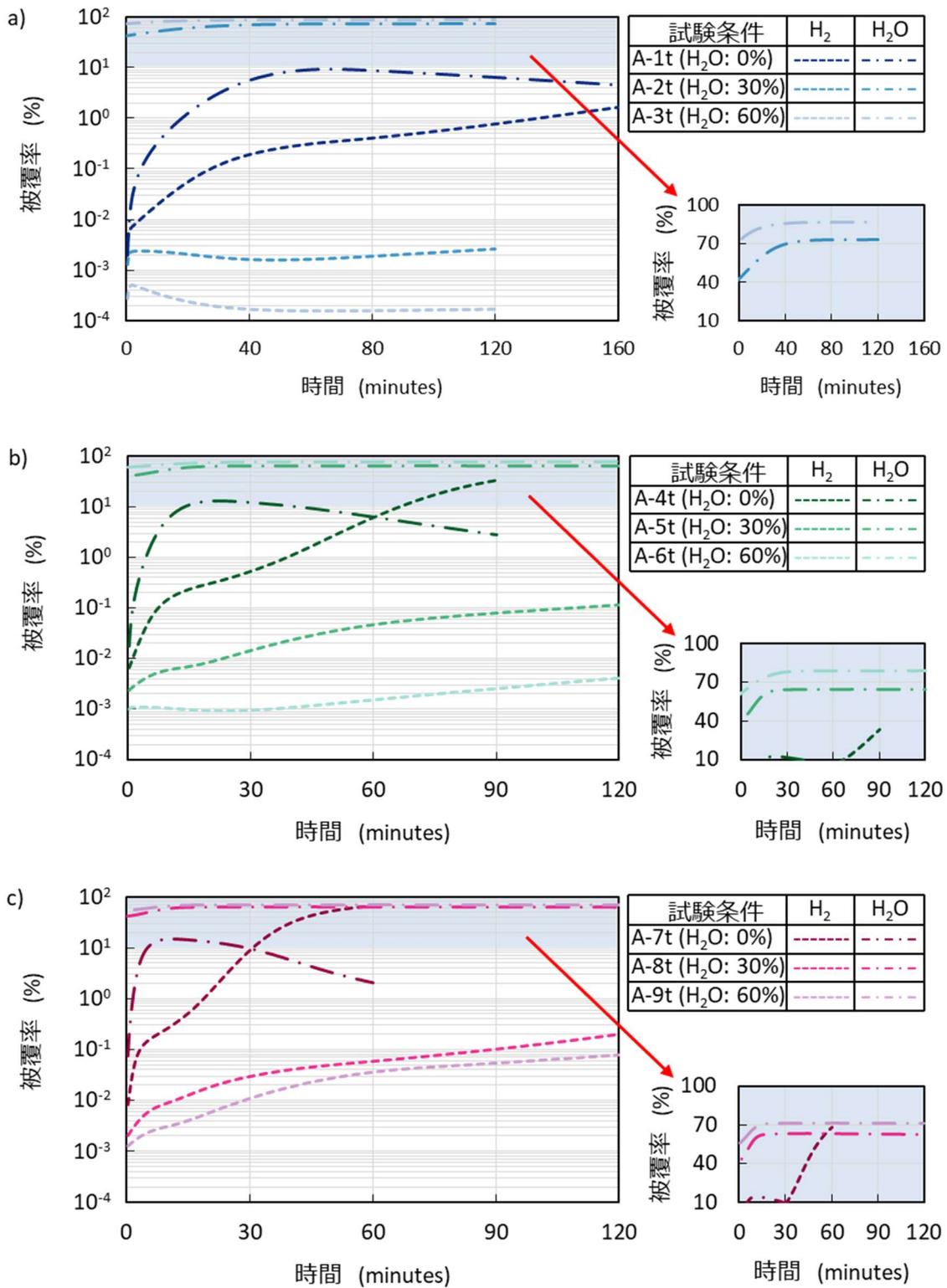
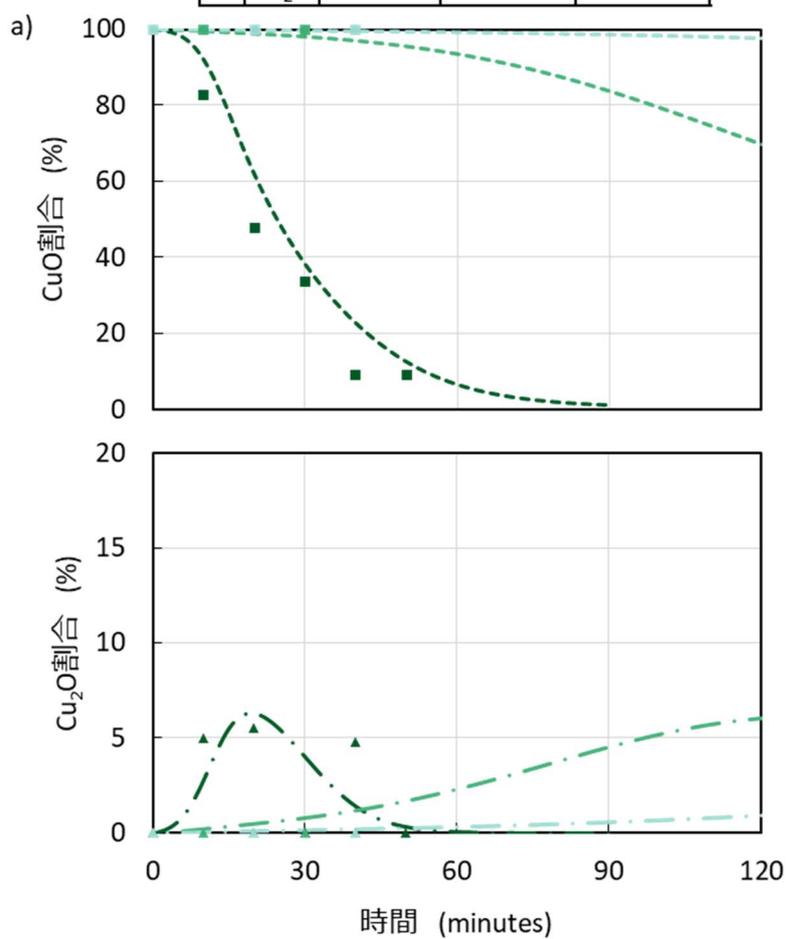


図 5.25 a) 200, b) 250, c) 300 °C 条件での数理モデルにより求めた水素と水蒸気の被覆率の時間変化

		A-4p (H ₂ O: 0%)	A-5p (H ₂ O: 30%)	A-6p (H ₂ O: 60%)
実験	CuO	■	■	■
	Cu ₂ O	▲	▲	▲
計算	CuO	---	---	---
	Cu ₂ O	-.-	-.-	-.-



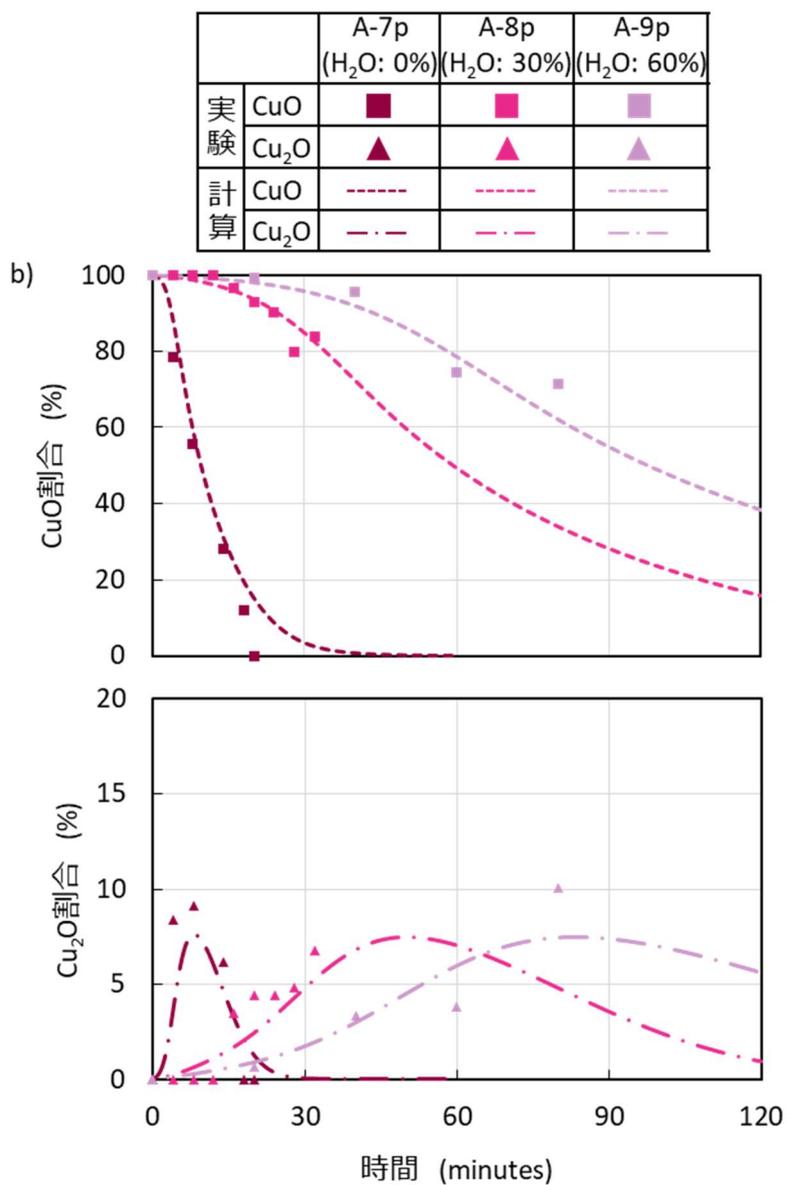


図 5.26 a) 250, b) 300 °C 条件でのストップフロー試験と数理モデルにより得られた酸化銅組成の変化

5.6.3 高温ガス雰囲気での反応

図 5.27a) ~5.27b) に 400~600 °C 条件での二重管反応器を用いた試験と数理モデルの結果より式 (5.40) を用いて算出した見かけの反応速度の推移を示す。水蒸気を含む条件の一部 (試験 No.A-12 および A-17) の試験結果より求めた反応速度のノイズは、蒸発器での水蒸気の蒸発が不安定であることに起因したものである。同図より誘導期間 ($\partial r_{\text{ap}}/\partial t \geq 0$) の長さは 300 °C 以下の試験と比べて短く (~5 分)、これは水素の吸着しにくいサイトでの反応も Arrhenius 則に従って反応速度が大きくなったためと推測される。また、水蒸気が含まれていないガス条件では反応初期で反応速度の変化しない ($\partial r_{\text{ap}}/\partial t = 0$) 時間がある。これは反応器出口水素濃度が 0 に漸近し、水素供給律速となっているためである。誘導期間の影響が顕著な 300 °C 以下で反応を精度よく模擬可能な反応速度式中の係数により、400 °C 以上の温度においても反応の非定常的な変化を精度よく模擬できたため、文献と予備的検討から予測した反応のメカニズムと試験により決定した頻度因子および活性化エネルギーは水素濃度が希薄な雰囲気において十分妥当である。

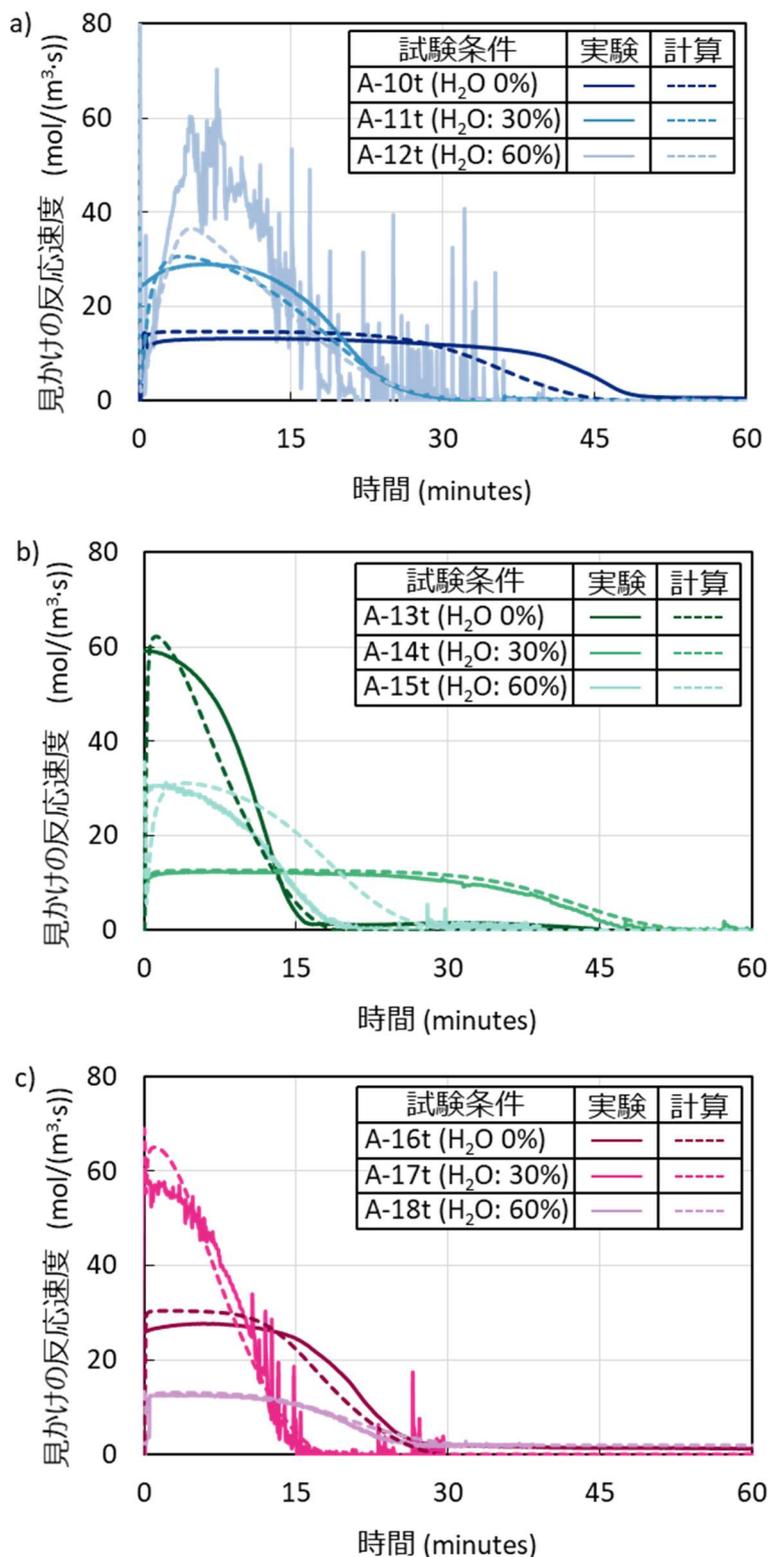
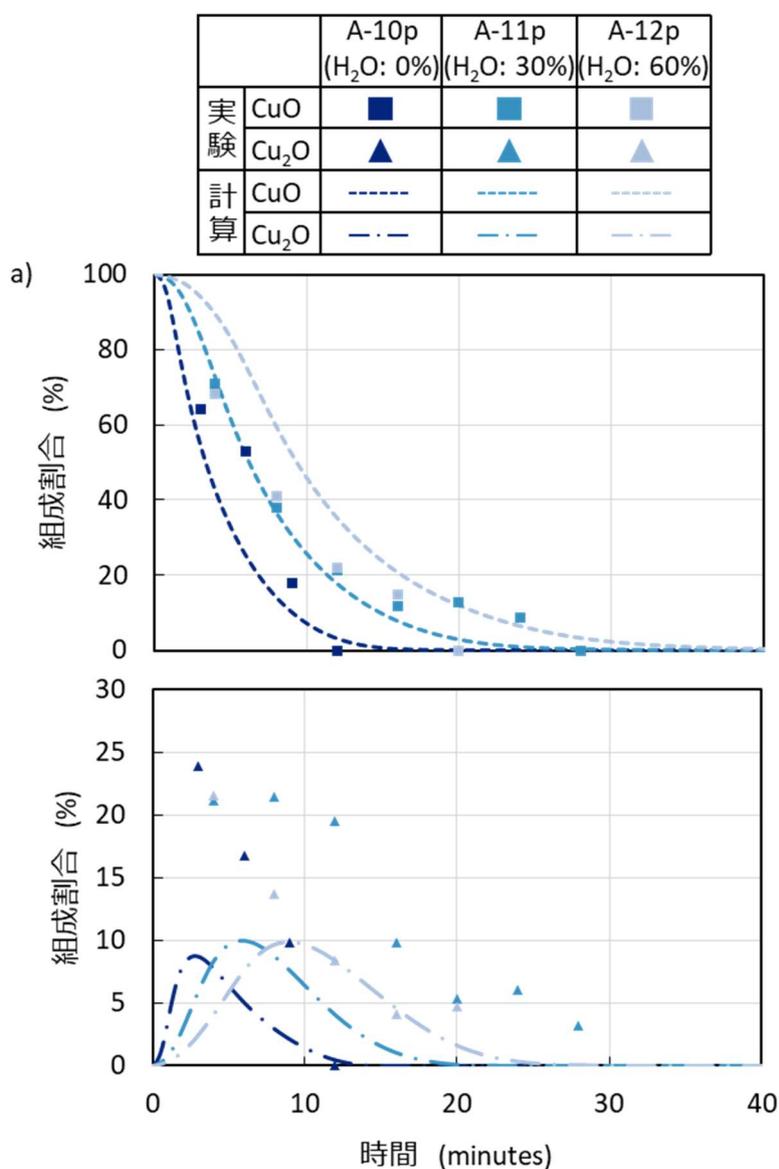
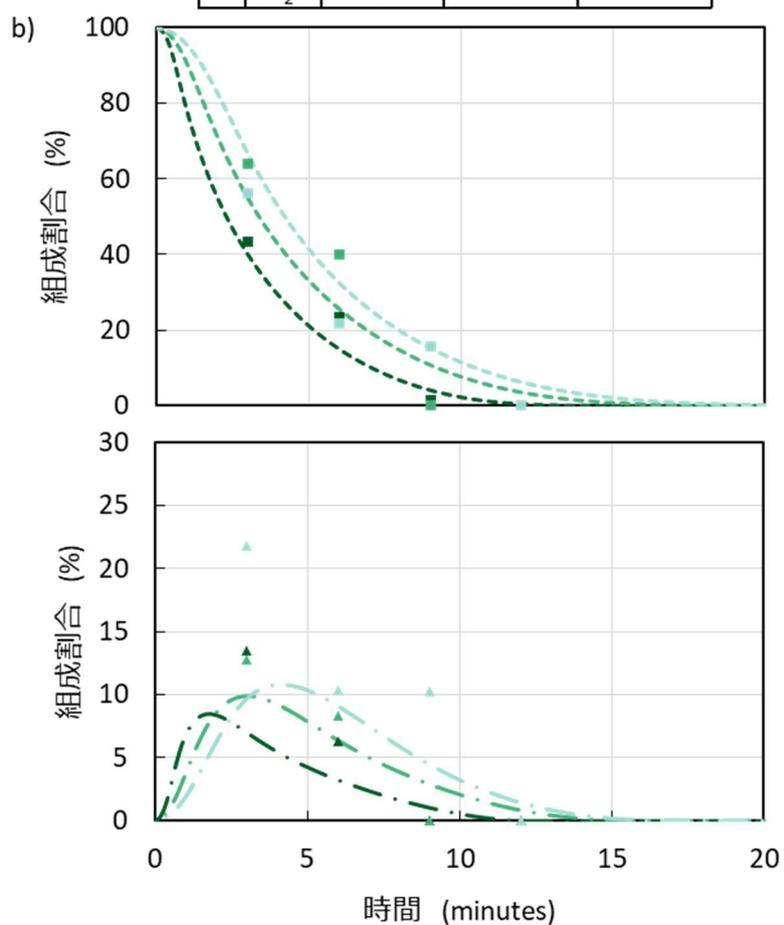


図 5.27 a) 400, b) 500, c) 600 °C 条件での二重管反応器試験と数理モデルにより得られた見かけの反応速度の変化

図 5.28a) ~5.28c) に 400~600 °C 条件でのストップフロー試験と数理モデルによって得られた酸化銅処理材の組成の変化を示す. 同図より Cu_2O 濃度ピークを比べると, 一部の条件で試験の方が高い傾向であった. これはストップフロー反応器内において水素を供給停止した後でも吸着した水素による還元反応が生じた可能性がある. 数理モデルによると, 雰囲気の水素濃度や温度により値は異なるものの, Cu_2O 濃度のピークが試験の方が高い条件においては, H_2 被覆率は~10%程度であり, 試験と計算の差異と同程度の差であった. 300 °C 以下条件では反応速度が比較的遅いため, 上記の傾向がみられなかったと推測される. Cu_2O 濃度の水素吸着に起因する差異を考慮すると, 数理モデルは試験の結果を概ね模擬可能である. 表 5.11 に本章でのフィッティングにより得られた反応速度式中の頻度因子および活性化エネルギーを示す.



		A-13p (H ₂ O: 0%)	A-14p (H ₂ O: 30%)	A-15p (H ₂ O: 60%)
実験	CuO	■	■	■
	Cu ₂ O	▲	▲	▲
計算	CuO	---	---	---
	Cu ₂ O	-.-	-.-	-.-



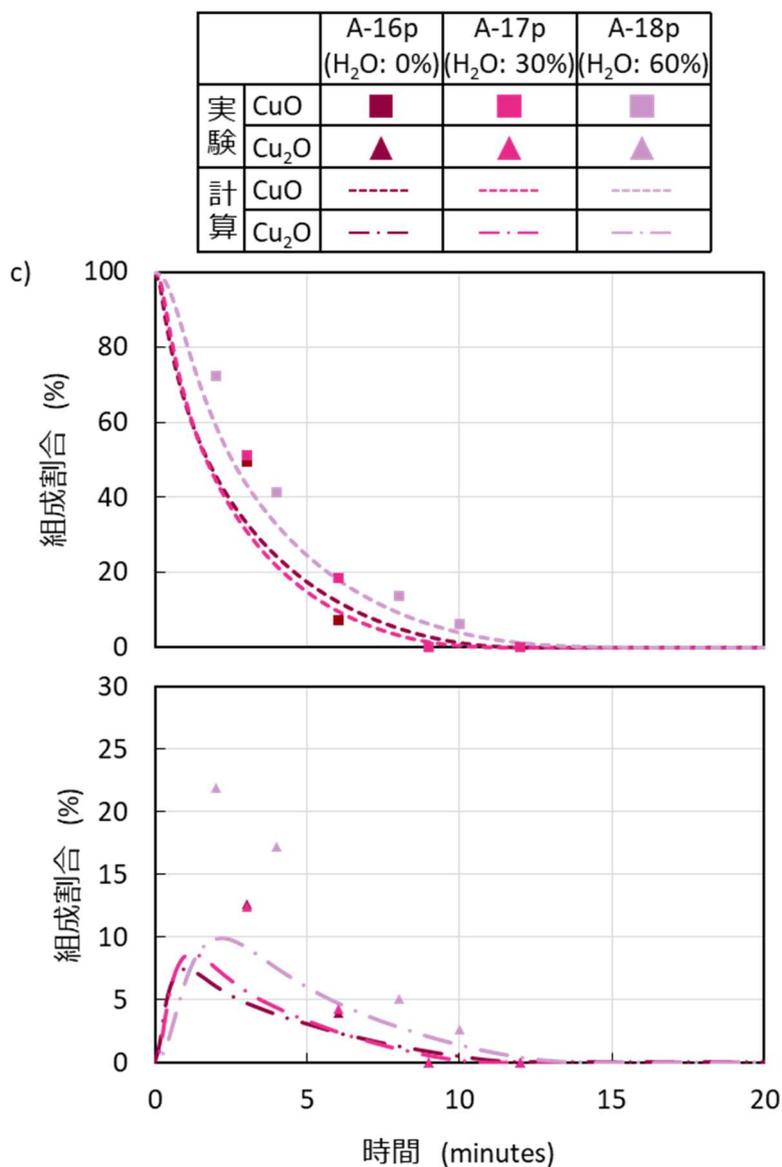


図 5.26 a) 400, b) 500, c) 600 °C 条件でのストップフロー試験と数理モデルにより得られた酸化銅組成の変化

表 5.11 フィッティングにより決定した頻度因子および活性化エネルギー

頻度因子 A_j		活性化エネルギー E_j	
A_{H_2ads}	$m^3/(mol \cdot s)$	8.16×10^3	E_{H_2ads} kJ/mol
			59.0
A_{CuOred}	$m^3/(mol \cdot s)$	3.00	E_{CuOred} kJ/mol
			60.0
A_{Cu_2Ored}	$m^3/(mol \cdot s)$	1.50×10^2	E_{Cu_2Ored} kJ/mol
			50.0
A_{H_2Oads}	$m^3/(mol \cdot s)$	577×10^{-3}	NA
			NA
A_{H_2Odes}	1/s	9.36×10^{-1}	E_{H_2Odes} kJ/mol
			17.0

5.7 まとめ

本章では、反応前後での構造変化の考慮が必要な「物質供与型」の例であるシビアアクシデント時の水素処理システム用の酸化処理剤として多孔質な金属酸化物の酸素供与体を取り上げた。当該処理システム設計に向けて、多孔質材表面での反応速度と構造変化を実験により測定し、数理モデルを用いた補完的な計算により反応モデルを構築した。構造変化に着目すると、反応に起因する細孔構造の変化に伴う見かけの反応速度の変化は無視できず、酸化銅による水素酸化反応の模擬には構造変化の影響を数理モデルに組み込む必要があった。反応機構に着目すると酸化銅による水素酸化反応の律速過程は水素吸着反応であり、誘導期間の主要因は酸化銅表面固有の水素の吸着しにくいサイトによるものであった。また、水蒸気を含む条件下では水素と水蒸気の競争吸着により酸化反応が抑制され、特に 300 °C 以下では抑制の影響が顕著であった。以上の「物質供与型」の例であるシビアアクシデント時の水素処理システムの反応のモデル化の過程から、発電システム BOP の設計法に関して、次のことが明らかとなった。

- ① 「物質供与型」においても「反応場提供型」と同様に、総括反応を素反応に分解し、各素反応の見かけの反応速度の定量的な測定と数理モデルを用いた補完的な計算によって、純粋な多孔質材表面での反応のモデル化が可能であり、その方法を示した。
- ② 見かけの反応速度は多孔質材での物質輸送速度と表面での反応速度のバランスにより決定され、「物質供与型」では反応の構造変化に起因する物質輸送速度の変化に加えて、多孔質材内での反応帯の移動に伴って被反応物質の輸送距離も反応進行度とともに変化するため、純粋な表面での反応をモデル化においては、これらを定量する必要がある。
- ③ 「物質供与型」では反応前後の構造変化に起因して、反応進行度とともに反応場である多孔質材の比表面積も変化するため、比表面積の変化に起因する反応速度の変化を反応モデルに組み込まなければならない。

5章の主な記号

A_j	頻度因子[1/s, m ³ /(mol·s)]
$B(C)$	還元率[-]
C_i	固相モル濃度[mol/m ³]
C_t	モル密度[mol/m ³]
d	管内径[m]
$D_{\text{eff,dusty},i}$	Dusty-Gas モデルに基づく有効拡散係数[m ² /s]
$D_{\text{eff,g},i}$	充填層中の化学種 i の有効拡散係数[m ² /s]
$D_{\text{eff,s},i}$	多孔質中の化学種 i の有効拡散係数[m ² /s]
D_i	化学種 i の拡散係数[m ² /s]

d_p	粒子径[m]
E_j	活性化エネルギー[J/mol]
$F_{\text{poor}}(C)$	水素が吸着しにくいサイトの補正項[-]
H_{CuOred}	総括反応の反応熱[J/mol]
h_g	気相の比エンタルピー[J/kg]
h_s	固相の比エンタルピー[J/kg]
k_i	粒子表面の物質輸送係数[m/s]
L	充填層高さ[m]
M_i	化学種 i の分子量[kg/mol]
N_R	反応数[-]
Q	ガス流量[m ³ /s]
R	気体定数[J/(mol·K)]
r	充填層の径方向の座標[m]
r_{ap}	見かけの反応速度[mol/(m ³ ·s)]
Re_p	Reynolds 数[-]
r_j	反応 j の反応速度[1/s]
s	粒子半径方向の座標[m]
Sc	Schmidt 数[-]
S_g	粒子の比表面積[m ² /m ³]
Sh	Sherwood 数[-]
$S_s(C)$	多孔質中の比表面積の係数[-]
T	温度[K]
t	時間[s]
T_g	気相の温度[K]
T_s	固相の温度[K]
u_z	軸方向の空塔速度[m/s]
V_{dill}	希釈充填層体積[m ³]
V_{pCuO}	酸化銅割合[-]
$X_{g,i}$	気相モル分率[-]
$X_{s,i}$	多孔質中のモル分率[-]
$X_{\text{surf},i}$	粒子表面での化学種 i のモル分率[-]
z	充填層の軸方向の座標[m]
α_{sg}	粒子—流体間の熱伝達率[W/(m ² ·K)]
ε_g	充填層の空隙率[-]
ε_s	多孔質中の空隙率[-]
$\theta_{\text{eq},i}$	吸着量[mol/m ³]

θ_i	被覆率[-]
λ_{axg}	気相の有効熱伝導率（軸方向） [W/(m·K)]
λ_{axs}	固相の有効熱伝導率（軸方向） [W/(m·K)]
λ_{rdg}	気相の有効熱伝導率（径方向） [W/(m·K)]
λ_{rds}	固相の有効熱伝導率（径方向） [W/(m·K)]
μ	粘性係数[Pa·s]
ρ_g	気相の密度[kg/m ³]
ρ_s	固相の密度[kg/m ³]
σ_{poor}	水素が吸着しにくいサイトを含む割合[-]
$\nu_{i,j}$	反応 j , 化学種 i の化学両論係数[-]
Φ_S	真球度[-]
Ω_{vir}	初期の吸着サイト密度[mol/m ³]
$\Omega(C)$	吸着サイト密度[mol/m ³]
Δp	圧力差[Pa]
$\Delta X_{\text{g,H}_2}$	反応器入口と出口での水素モル分率の変化量[-]

5.8 参考文献

- [1] Kim, J. Y., Rodriguez, J. A., Hanson, J. C., Frenkel, A. I. and Lee, P. L., Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides, Journal of the American Chemical Society, Vol.125, No.35 (2003), pp.10684–10692.
- [2] Rodriguez, J. A., Kim, J. Y., Hanson, J. C., Pérez, M., and Frenkel, A. I., Reduction of CuO in H₂: in situ time-resolved XRD studies, Catalysis letters, Vol.85, No.3 (2003), pp.247–254.
- [3] Maimaiti, Y., Nolana, M. and Elliott, S. D., Reduction mechanisms of the CuO(111) surface through surface oxygen vacancy formation and hydrogen adsorption, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol.16, Issue. 7 (2014), pp.3036–3046.
- [4] Yamada, A., Yagyū, M., Iwaki, C., Sugita, T., Haruguchi, Y. and Tanabe, M., Development of hydrogen treatment system in severe accident: part 4 — study of fission products and steam effect on hydrogen treatment characteristics, Proceedings of the 26th International Conference on Nuclear Engineering (ICONE-26) (2015), Paper No. ICONE26–81759.
- [5] Ahmad, F., Agusta, M. K., Maezono, R. and Dipojono, H. K., DFT + U study of H₂O adsorption and dissociation on stoichiometric and nonstoichiometric CuO(1 1 1) surfaces, Journal of Physics : Condensed Matter, Vol.32, No.4 (2019), pp.1–11.
- [6] 菊田芳和, 阪本博, 酸化銅触媒中の銅, 酸化銅 (I), 酸化銅 (II) の分別定量, 化学分析, 39 巻, 1 号(1990), pp.T1–T4.
- [7] 化学工学会編, 化学工学便覧改訂 7 版 (2011), pp.813–881, 丸善出版.
- [8] 菊池英一, 瀬川幸一, 多田旭男, 射水雄三, 服部英, 新しい触媒化学 第 2 版, 三共

- 出版 (2009), pp.178–203.
- [9] Atkins, P. W.著, 千原秀昭, 中村 亘男, アトキンス物理化学 (下) 第 4 版 (1980), pp.1170–1255, 中央印刷.
- [10] Davis, J. R. ed., Copper and Copper Alloys (2001), pp.222–242, ASM International.
- [11] Kiwi-Minsker, L. and Renken, A., Microstructured reactors for catalytic reactions, *Catalysis Today*, Vol.110, Issues 1–2 (2005), pp.2–14.
- [12] 柳生基茂, 吉井敏浩, 橋高大悟, 田原美香, シビアアクシデント時の水素処理システムの開発 (1)反応材の水素処理特性試験, 日本原子力学会 2014 年秋の大会予稿集(2014), Paper No.H25.
- [13] Derouane, E. G. and Roberts, S. M. eds., *Microporous and Mesoporous Solid Catalysts* (2006), pp.39–68, John Wiley & Sons.
- [14] Dixon, A. G. and Cresswell, D. L. Theoretical Prediction of Effective Heat Transfer Parameters in Packed Beds, *AIChE Journal*, Vol.25, Issue 4 (1979). pp.663–676.
- [15] 中垣隆雄, 炭素循環製鉄用 CO₂ 吸収材の形状設計に関する研究, 科学研究費助成事業 研究成果報告書 (2017), 研究課題番号 26420159.
- [16] 佐々木脩, 工藤紀彦, 谷津進, 直井知与, 実践 実験計画法 (1985), pp.1–187, 日刊工業新聞社.
- [17] 大西 正健, ストップフロー分析法 微量化学種の高感度分析, 化学と生物, 24 巻, 8 号 (1986), pp.550–556.
- [18] Krishna, R. and Wesselingh, J. A., The Maxwell-Stefan approach to mass transfer, *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, Issue 6 (1997), pp.861–911.
- [19] Bradshaw, R. D. and Bennett, C. O., Fluid - particle mass transfer in a packed bed, *AIChE Journal*, Volume7, Issue 1 (1961), 48–52.
- [20] Arnošt, D. and Schneider, P., Dynamic transport of multicomponent mixtures of gases in porous solids, *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, Vol. 57, Issue 2 (1995), pp.91–99.
- [21] Hamdan, M. H. and Barron, R. M., A dusty gas flow model in porous media, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, Vol.30 (1990), pp.21–37.
- [22] Image J NIH, Optical Density Calibration, <https://imagej.nih.gov/ij/docs/examples/calibration/> (2020 年 7 月 19 日)
- [23] Frey, B.著, 鴨沢眞夫監修, 西沢直木訳, STATISTICS HACKS 統計の基礎と世界を測るテクニック (2007), pp. 5–6, オライリー・ジャパン.
- [24] 吉田能英, 表面分析—XPS : X 線高電子分光—, 日本画像学会誌, 50 巻, 5 号 (2011), pp.463–469.
- [25] Iijima, J., Lim, J. W., hong, S. H., Suzuki, S., Mimura, K. and Isshiki, M., Native oxidation of ultra high purity Cu bulk and thin films, *Applied Surface Science*, Vol.253, Issue 5

(2006), pp.2825–2829.

- [26] 日本表面科学会編, X線光電子分光法 (2000), pp.91–92, 丸善.
- [27] 堤和男, 高橋浩, 熱測定による固体表面の研究, Netsu Sokutei, Vol.4, Issue. 4 (1977), pp.152–164.
- [28] 千田信, 只木慎力, 前田四郎, 水素ガスによる酸化第一銅の還元反応について, 化学工学, 35 巻, 4 号 (1971), pp.449–454.
- [29] Atkins, P. W., and Paula, J. D., Atkins' physical chemistry (2002), pp.862–1012, Oxford University Press.
- [30] 中島章, 最新表面科学講座 (第II稿) 表面構造概論, 色材協会誌, 85 巻, 9 号(2012), pp. 389–394.

第6章

原子力発電 BOP の変動応答解析による 事故時の想定に対する水素処理シ ステムの運転方法

6.1 はじめに

前章では発電システム BOP の反応前後で多孔質材の構造が変化する「物質供与型」の例として、シビアアクシデント時の水素処理システムの物質移動と反応の数理モデルについて詳述した。水素処理システムでは、シビアアクシデント時に発生した水素を酸化銅との酸化反応によって爆発限界以下の濃度まで安全に処理する必要がある。反応器内では反応熱 ($\Delta H = -93 \text{ kJ/mol}$) による正のフィードバックで、反応速度がさらに加速される高温度域において熱暴走の懸念があり、水素処理システムでは熱暴走と高温での水素自己着火を回避しつつ、目的の水素処理量を達成する必要がある。原子力発電所では、放射性物質の大気への放出防止の観点から水素処理についても閉ループが基本であり、水素処理システムへ供給されるガスの組成は水素処理量の影響も受ける。そのため、水素処理システムでは、処理量に応じて時間と共に変動するガス組成に対して、熱暴走と水素自己着火を回避しつつ水素を処理可能な反応器を設計する必要がある。第6章では、原子力発電所シビアアクシデント時の想定における水素処理システムの設計と運転方法について検討する。

6.2 シビアアクシデント時の水素発生量

シビアアクシデント時に発生する水素の量は原子力発電所の種類や事故の想定ごとに研究されている^[1-6]。炉内の温度とジルコニウム-水蒸気間での反応速度等から、水素の総発生量は 400~2000 kg とされており、発生速度は 0.01~0.2 kg/s 程度である^[1]。本論文では、国内でも稼働実績のある沸騰水型の Mark-II 型原子力発電所を事例として実用設計を実施する。Mark-II 型原子力発電所での水素発生量は 450 kg とされており、ドライ/ウエットウェル内の水素濃度は約 20%である^[2]。

6.3 実機ガス条件での反応モデルの評価

6.3.1 試験方法

5章で決定した反応速度式の妥当性を、同一の試験装置を用いた実機ガス雰囲気での試験により検証した。図 6.1 に試験装置の全体図を示す。試験ガス流量はマスフローコ

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の 想定に対する水素処理システムの運転方法

ントローラおよび蒸発器への純水の総液量で制御し、圧力は反応器下流に設置した背圧弁を用いて、試験中に圧力が設定値の ± 5 kPaの範囲に収まるように手動で制御した。試験ガスは管状炉によって予熱した後に反応器へと供給し、反応器入口および出口の水素濃度は熱伝導式水素分析計（HORIBA製）により、水蒸気濃度は静電容量式露点計（Rotronic製）により1秒間隔で測定・記録した。また、熱伝導式水素分析計は水蒸気を含むガス雰囲気では水素濃度を測定できないため、氷水との熱交換により水蒸気を除去したガスの水素濃度を測定した。

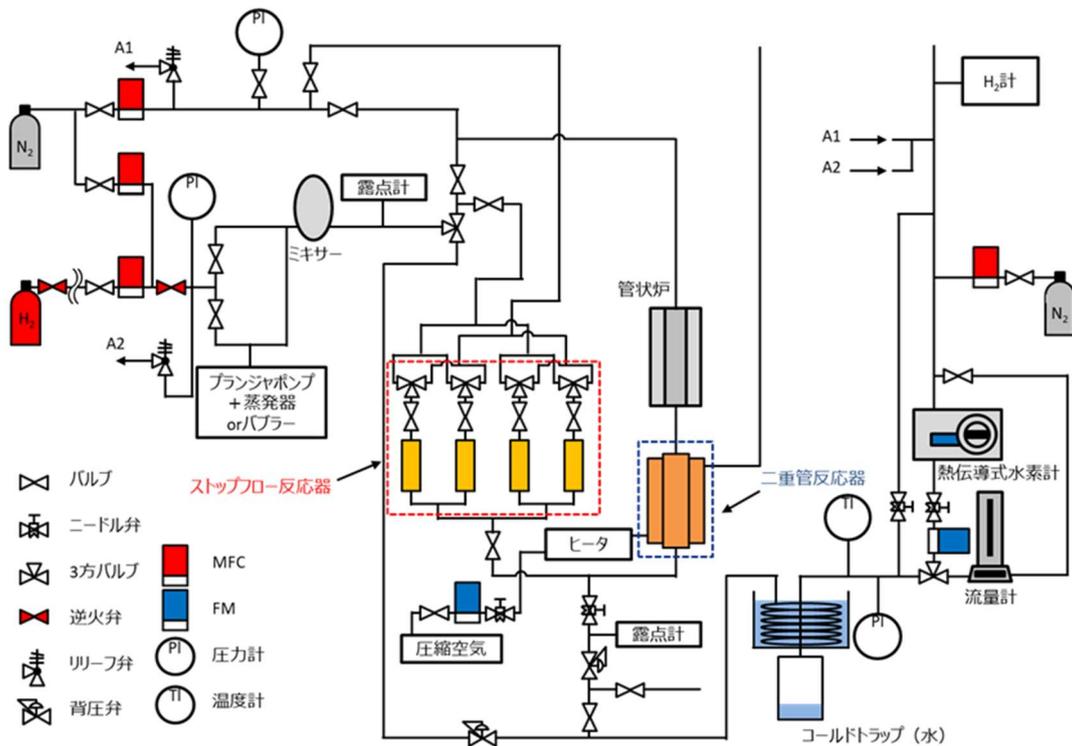


図 6.1 試験装置全体図

図 6.2 に試験に用いた二重管反応器概略図を示す。二重管反応器の内管（JIS 25A）は 5 章での試験と同様に酸化銅処理材（ $\phi 2$ mm）を同形状のアルミナボールで希釈した希釈充填層と上下のアルミナ充填層からなる。外管（JIS 100A/125A）は直径 5 mm のアルミナボールの充填層に 200 NL/min で高温空気を流通させた。内管希釈充填層の断面中心温度は反応器下部より挿入した多点式熱伝対により測定し、外管充填層内での内管外壁近傍と外管内壁近傍の温度は外管下部より挿入する熱電対により測定した。

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
 想定に対する水素処理システムの運転方法

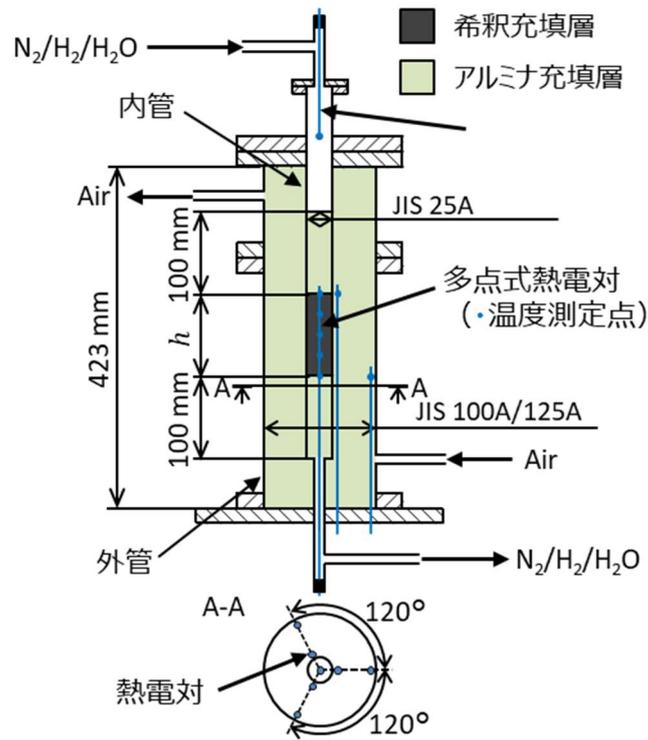


図 6.2 二重管反応器概略図

試験条件を表 6.1 に示す。試験条件は実機で想定される温度、圧力、空塔速度、水素・水蒸気濃度の範囲で実験計画法に則り、16 条件とした。希釈充填層における酸化銅処理材の割合は後述の数理モデルでの境界条件を考慮して、予備試験の結果から反応熱に起因する内管外壁近傍の熱電対の温度変化が 5℃未滿となるように 10 vol%とした。すべての試験において、内管に窒素を流しながら昇温し、圧力が安定化した後に水素を流通させた。水蒸気を含む試験では水蒸気濃度を安定させる目的で、反応器内の温度が定常となった後に 30 分間窒素と水蒸気を流通させた後に水素を流通させた。

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
想定に対する水素処理システムの運転方法

表 6.1 実機ガス条件 (L16 直交表)

試験 No.	温度 °C	圧力 MPa	空塔速度 mm/s	水素濃度 %	水蒸気濃度 %	酸化銅割合 %
HP-1t	200	0.238	19.5	16.9	5.60	10.0
HP-2t	200	0.353	35.2	28.2	28.2	10.0
HP-3t	200	0.353	43.0	39.5	13.1	10.0
HP-4t	200	0.296	27.3	50.8	20.7	10.0
HP-5t	233	0.353	43.0	16.9	20.7	10.0
HP-6t	233	0.238	27.3	28.2	13.1	10.0
HP-7t	233	0.296	19.5	39.5	28.2	10.0
HP-8t	233	0.353	35.2	50.8	5.60	10.0
HP-9t	267	0.411	27.3	16.9	28.2	10.0
HP-10t	267	0.296	43.0	28.2	5.60	10.0
HP-11t	267	0.238	35.2	39.5	20.7	10.0
HP-12t	267	0.353	19.5	50.8	13.1	10.0
HP-13t	300	0.296	35.2	16.9	13.1	10.0
HP-14t	300	0.411	19.5	28.2	20.7	10.0
HP-15t	300	0.353	19.5	39.5	5.60	10.0
HP-16t	300	0.238	43.0	50.8	28.2	10.0

6.3.2 数理モデル

図 6.3 に計算モデルの概略及び境界条件を示す。設定した試験条件では反応器内の温度変化が無視できないため、運動量保存式、質量保存式、化学種保存式、エネルギー保存式を連成させた、軸対象円筒 2 次元の数理モデルを構築した。内管外壁近傍での温度変化が 5 °C 未満のため、内管外壁で外管雰囲気との熱伝達の境界を与えられると仮定して、計算範囲は内管のみとし外管雰囲気温度は熱電対により測定した温度を与えた。

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
想定に対する水素処理システムの運転方法

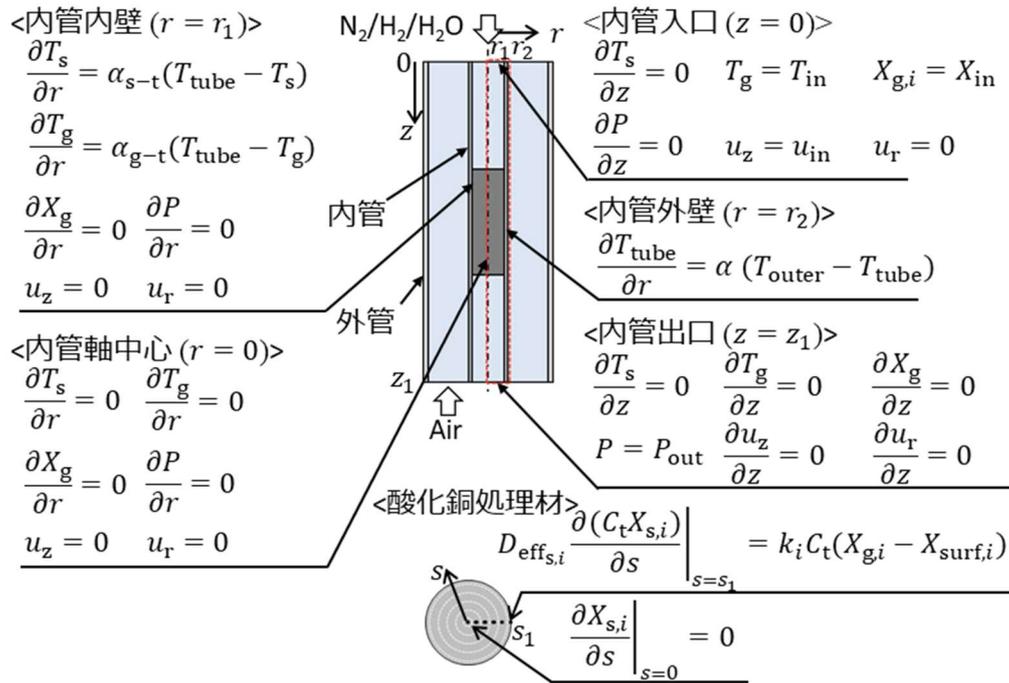


図 6.3 二重管反応器の計算モデル図

反応器内の空塔速度 (u) および圧力 (P) の分布は式 (6.1) ~ (6.3) に示す, 運動量保存式および質量保存式により求めた. 式 (6.1), (6.2) に示す z および r 方向についての運動量保存式では一般的な移流拡散による Navier-Stokes 方程式に生成/消滅項 (F) として式 (6.4) に示す充填層での圧力損失についての式である Kozeny-Carman 式を与えた^[7]. 式中の ρ_g は気相のガス密度, ε_g は充填層の空隙率, μ は粘性係数であり, ρ_g は雰囲気温度および圧力から状態方程式により, ε_g は粒子径と管径の比による予測式^[8]により, μ は Chapman-Enskog 理論^[9]により算出した.

式 (6.3) に示す質量保存式では対流による輸送と酸化銅粒子表面での反応に起因する化学種の輸送を生成/消滅項として考慮した. 式中の k_i は物質輸送係数, M_i は分子量, S_g は酸化銅処理材の幾何学的な比表面積, C_t は気相のモル密度, $X_{g,i}$ と $X_{\text{surf},i}$ はそれぞれ気相と酸化銅処理材表面のモル分率である. $X_{g,i}$ と $X_{\text{surf},i}$ は後述の気相と酸化銅粒子多孔質内での化学種保存式の繰り返し計算により求めた.

(z 方向の運動量保存式)

$$\frac{\partial(\rho_g u_z)}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon_g} \frac{\partial(\rho_g u_z u_z)}{\partial z} + \frac{1}{\varepsilon_g} \frac{\partial(\rho_g u_r u_z)}{\partial r}$$

$$= -\varepsilon \frac{\partial P}{\partial z} + \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) \right) - F_z \quad (6.1)$$

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
想定に対する水素処理システムの運転方法

(r 方向の運動量保存式)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_g u_r)}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon_g} \frac{\partial(\rho_g u_z u_r)}{\partial z} + \frac{1}{\varepsilon_g} \frac{\partial(\rho_g u_r u_r)}{\partial r} \\ = -\varepsilon \frac{\partial P}{\partial r} + \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u_r}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) \right) - F_r \end{aligned} \quad (6.2)$$

(質量保存式)

$$\frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g u_z)}{\partial z} + \frac{1}{r} \left(r \frac{\partial \rho_g u_r}{\partial r} \right) = \sum_{i=1}^{N_s} k_i M_i S_g C_t (X_{\text{surf},i} - X_{g,i}) \quad (6.3)$$

(体積力：圧力損失)

$$F_k = \frac{180 \mu u_k (1 - \varepsilon_g)^2}{d_p^2 \varepsilon_g^3} \quad (6.4)$$

式 (6.5) に充填層での化学種保存式を示す. 式中の $D_{\text{eff},i}$ は希釈充填層中の化学種 i の有効拡散係数であり, Chapman-Enskog 理論より算出した^[9]. 気相から酸化銅処理材の表面へのフラックス量は全てのコントロールボリューム内に粒子が均一に充填されていると仮定して $k_i S_g C_t (X_{\text{surf},i} - X_{g,i})$ 項で与えた. ここで, 物質輸送係数は $k_i = (Sh D_i) / d_p$ より求め, D_i は拡散係数, d_p はペレット直径, Sh は Sherwood 数である. Sherwood 数は式 (6.6) に示す単一粒子周りの実験式として Reynolds 数 (Re_p) および Schmidt 数 (Sc) の関数として与えた^[10].

酸化銅処理材は球形と近似し, 内部のガス濃度の分布は式 (6.7) に示す球座標一次元の拡散方程式によりモデル化した. ここで, ε_s は酸化銅処理材の空隙率, $X_{s,i}$ は酸化銅処理材内の化学種 i のモル分率, $D_{\text{eff},s,i}$ は酸化銅処理材内での化学種 i の有効拡散係数, $v_{i,j}$ は反応 j における化学種 i の化学量論係数, N_R は化学反応の数 (5 本) である. 酸化銅処理材表面でのモル分率 ($X_{\text{surf},i}$) は式 (6.7) との繰り返し計算により決定した. 酸化銅ペレット内の有効拡散係数 ($D_{\text{eff},s,i}$) は, 実験により測定した空隙率, 細孔径および空隙率から予測した屈曲度^[11]により Chapman-Enskog 理論^[9]を用いて算出した. 酸化銅処理材での水素と水蒸気の吸着量 (θ_{eq}) は式 (6.8) より, CuO と Cu₂O の濃度 (C_i) は式 (6.9) より求めた. また, 反応速度に関する吸着容量 ($\Omega(C)$) と被覆率 (θ) はそれぞれ式 (6.10) および式 (6.11) より求めた.

(充填層の化学種保存式)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\varepsilon_g C_t X_{g,i})}{\partial t} + \frac{\partial(u_z C_t X_{g,i})}{\partial z} + \frac{\partial(u_r C_t X_{g,i})}{\partial r} \\ = D_{\text{eff},i} \left(\frac{\partial^2 (C_t X_{g,i})}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial (C_t X_{g,i})}{\partial r} \right) \right) + k_i S_g C_t (X_{\text{surf},i} - X_{g,i}) \end{aligned} \quad (6.5)$$

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
想定に対する水素処理システムの運転方法

$$Sh = 2.0 + 0.6Re_p^{1/2}Sc^{1/3} \quad (6.6)$$

(酸化銅多孔質の化学種保存式)

$$\frac{\partial(\varepsilon_s C_t X_{s,i})}{\partial t} = D_{\text{eff},i} \left(\frac{1}{s^2} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^2 \frac{\partial(C_t X_{s,i})}{\partial s} \right) \right) - \Omega(C) \sum_{j=1}^{N_R} \nu_{i,j} r_j \quad (6.7)$$

(被覆率や酸化銅組成に関する式)

$$\frac{\partial \theta_{\text{eq},i}}{\partial t} = -\Omega(C) \sum_{j=1}^{N_R} \nu_{i,j} r_j \quad (6.8)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\Omega(C) \sum_{j=1}^{N_R} \nu_{i,j} r_j \quad (6.9)$$

$$\Omega(C) = C_{\text{CuO}} + C_{\text{Cu}_2\text{O}} \quad (6.10)$$

$$\theta = \frac{\theta_{\text{eq}}}{\Omega(C)} \quad (6.11)$$

式 (6.12) ~ (6.14) にエネルギー保存式を示す. 充填層内での伝熱現象は Dixon ら^[12]により提唱されている気固二相モデルを適用した. 式 (6.12) に示す気相でのエネルギー保存式では, 対流と拡散による熱輸送を考慮し, 生成/消滅項として固相 (酸化銅処理材) 表面での熱伝達を与えた. 式中の h_g はガスのエンタルピ, λ_{axg} は z 方向の有効熱伝導率, λ_{rdg} は r 方向の有効熱伝導率, T_g と T_s はそれぞれ気相と固相の温度である. 気相での熱物性値は NIST^[13]より取得した.

式 (6.13), (6.14) はそれぞれ充填層中とそれ以外 (配管等) での固相のエネルギー保存式であり, 拡散による熱輸送を考慮した. 生成/消滅項として充填層中のエネルギー保存式では固相表面での気相との熱伝達と反応熱を与えた. 式中の ρ_s は固相の密度, h_s は固相の比エンタルピ, λ_{axs} は z 方向の有効熱伝導率, λ_{rds} は r 方向の有効熱伝導率, ΔH は反応熱である. 酸化銅処理材の熱物性値は熱線法および断熱型連続法による計測値を用い, そのほかの物性 NIST^[13]より取得した.

(気相のエネルギー保存式)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_g h_g) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_g u_z h_g) + \frac{\partial}{\partial r}(\rho_g u_r h_g) \\ = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{\text{axg}} \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{\text{rdg}} r \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) + \alpha_{\text{sg}} S_g (T_s - T_g) \end{aligned} \quad (6.12)$$

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の 想定に対する水素処理システムの運転方法

(固相のエネルギー保存式)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s h_s) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{\text{axs}} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{\text{rds}} r \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) - \alpha_{\text{sg}} S_g (T_s - T_g) + \Omega(C) r_j \Delta H \quad (6.13)$$

(エネルギー保存式 (配管等))

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s h_s) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{\text{axs}} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{\text{rds}} r \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + \dot{Q} \quad (6.14)$$

上記の数値モデルは主に Microsoft 製の統合開発環境である Visual studio を用いて、C++と CUDA C で構築した。運動量保存式と運動量保存式は Patankar と Spalding^[14,15]により提案されたスタッガード格子にて圧力の計算をする SIMPLE 法を用い、エネルギー保存式と化学種保存式はコントロールボリューム法を用いた。また、各保存式は厳密解に最も近い、べき乗法にて離散化した。一般に、コントロールボリュームの大きさと時間の刻みが小さいほど保存式の収束解は厳密解に近い値となるものの、計算負荷も増加するため、収束解に影響がない範囲で大きい値を設定する方が良い。反応器内での空塔速度や反応速度、化学種の組成、温度等により適切な値は異なるものの、本章が対象とするような機器では、時間刻みは～0.1 s、コントロールボリュームの大きさは～数 mm 程度とするケースが多い。また、化学反応を伴う場合や充填物が小さく比表面積の大きい反応器の場合には繰り返し計算の過程で解が発散することが多く、その場合には不足緩和を用いなければならない。緩和係数が小さいほど発散しにくくなり、計算の安定性は増すものの、計算負荷が大きくなってしまふことから、時間刻みやコントロールボリュームの大きさと同様に適切な値を設定する必要がある。緩和係数も適切な値があり、被覆率などの範囲が決まっているものや、数値が 0 に漸近する（反応器出口付近でのガス濃度等）ものを対象とする場合には値を小さく（～0.2）設定する方が良い。また、緩和係数は収束性の悪い条件に合わせて設定すると、計算が極端に遅くなるため、局所・瞬間的な変動の大きい反応器においては特定の条件や計算の試行回数に応じて緩和係数を変化させる方法も有効である。

解析対象が大きく、反応速度式も多いような計算負荷の高い場合においては GPU (Graphics Processing Unit, 画像処理用演算プロセッサ) による並列計算が有効であり、本論文の数値モデルのコードでは部分的に並列計算を組み込んだ。FORTRAN に代表されるような科学技術計算で用いられるプログラミング言語では CPU (Central Processing Unit, 中央処理装置) 中の一つのスレッド上でプログラムの流れに沿って、逐次的に実行される。一方、NVIDIA により提供されている CUDA 等のプログラミング言語では GPU の複数のスレッド上で計算を並列に処理可能である。GPU 単一スレッドあたりの計算速度は CPU よりも遅いものの、GPU では CPU よりも搭載されているスレッドの数が多いためトータルの計算速度は速い。科学技術計算に GPU を用いる場合、GPU の各スレッドでの処理は同期されていないため注意が必要である^[16]。今回の数値モデルに

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の 想定に対する水素処理システムの運転方法

当てはめると、各コントロールボリューム内での物性値の計算では、各コントロールボリューム内の物理量を参照するのみであり、隣のコントロールボリュームの値は関係ないため問題は生じにくい。一方で、離散化方程式などを解く場合には、隣のコントロールボリュームの計算が終了しているかを確認せず各スレッドで並列的に計算が実行されるため、予期せぬ計算結果となる可能性があり、注意が必要である。以上の並列計算の特性から、本論文でのコードでは一部の物性値を並列計算で求め、計算速度の向上を図った。

6.3.3 反応速度式の評価

実機ガス条件下では反応熱による温度変化が無視できないことから、希釈充填層中の高さ 50 mm 地点での固相の温度と式 (6.15) に示す見かけの反応速度 (r_{ap}) により結果を整理した。ここで、式 (6.15) 中の $\Delta X_{g,H_2}$ は反応器の入口と出口の間の濃度差、 Q はガス流量、 V_{pCuO} は固相中の酸化銅ペレットの体積比、 V_{dill} は希釈された充填層の体積である。

図 6.4 に 200 °C 条件 (試験 No.HP-1t~HP-4t) の試験と数理モデルより得られた希釈充填層高さ 50 mm での断面中心温度と式 (6.15) より求めた見かけの反応速度の変化を示す。充填層内では温度変化が見られず、見かけの反応速度も 0 であるため、同温度で水蒸気が含まれる場合には酸化反応が生じない。数理モデルにより求めた水蒸気被覆率を図 6.5 に示す。同図より、水蒸気の被覆率は 89%以上であり、水素が吸着可能な酸化銅の割合は 11%以下であるため反応が生じなかったと考えられる。

$$r_{ap} = \frac{C_t \Delta X_{g,H_2} Q}{V_{pCuO} V_{dill}} \quad (6.15)$$

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
想定に対する水素処理システムの運転方法

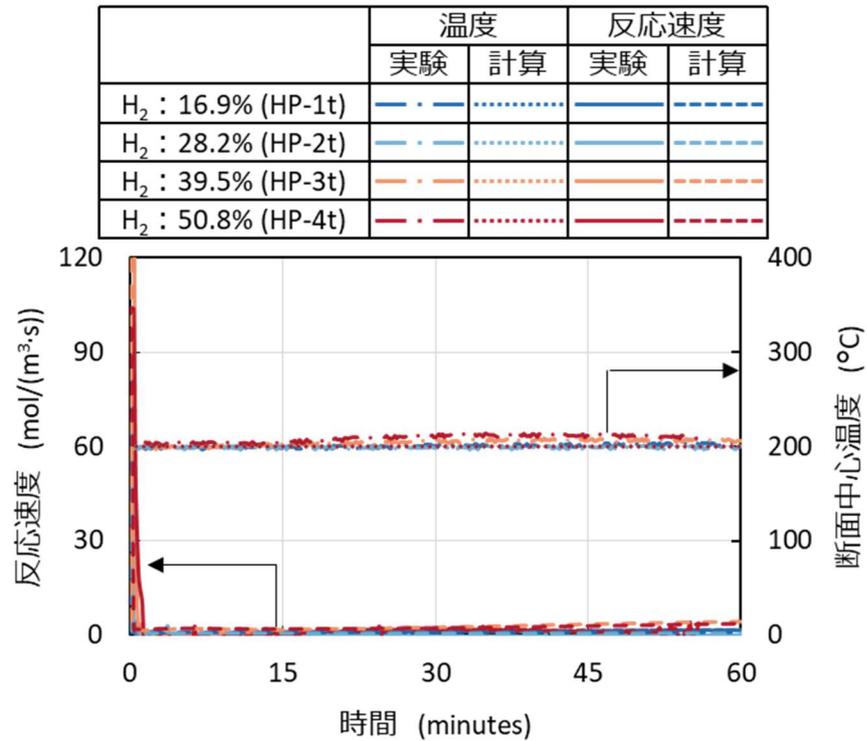


図 6.4 200 °C 条件 (試験 No.HP-1t~HP-4t) の試験と数理モデルより得られた希釈充填層高さ 50 mm での断面中心温度と見かけの反応速度の変化

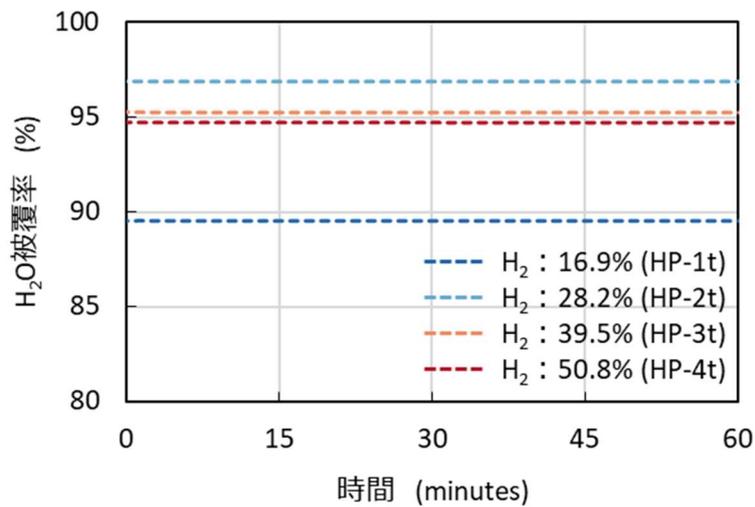


図 6.5 200 °C 条件 (試験 No.HP-1t~HP-4t) の数理モデルより得られた水蒸気被覆率の変化

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
想定に対する水素処理システムの運転方法

図 6.6 に 233 °C 条件（試験 No.HP-5t~HP-8t）の試験と数理モデルより得られた希釈充填層高さ 50 mm での断面中心温度と式 (6.15) より求めた見かけの反応速度の変化を示す。同図から、233 °C では水蒸気を含むガス雰囲気下においても酸化反応が生じることを確認した。反応速度のピークは水素濃度の最も高い試験 No.8 (H₂: 50.8%) で最も高くなるものの、その次に水素濃度の高い試験 No.7t (H₂: 39.5%) よりも試験 No.6t (H₂: 28.2%) の方が反応速度のピークは高く、水素濃度の大小関係と逆転している。図 6.7 に水蒸気の被覆率の時間変化を示す。試験 No.6t と 7t を比べると、試験 No.6t の方が被覆率は低く、見かけの反応速度がピークとなる時間における被覆率はそれぞれ 65% と 75% であった。水素と水蒸気濃度に対する反応速度の傾向から、233 °C では見かけの反応速度に対する水蒸気吸着量の感度が高いため、水素と水蒸気の濃度のバランスにより反応速度が決まる。

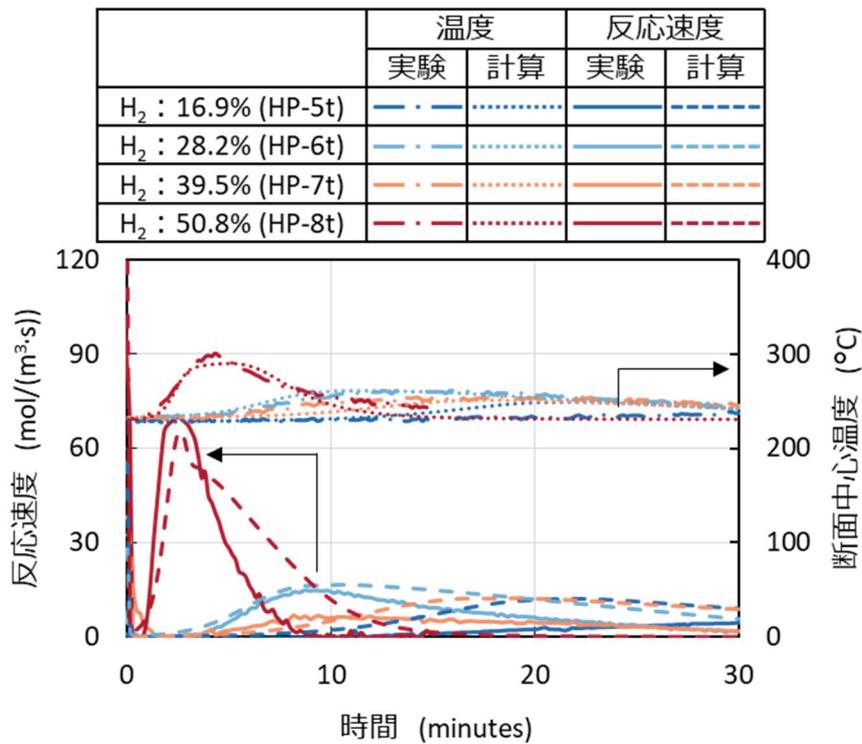


図 6.6 233 °C 条件（試験 No.HP-5t~HP-8t）の試験と数理モデルより得られた希釈充填層高さ 50 mm での断面中心温度と見かけの反応速度の変化

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
想定に対する水素処理システムの運転方法

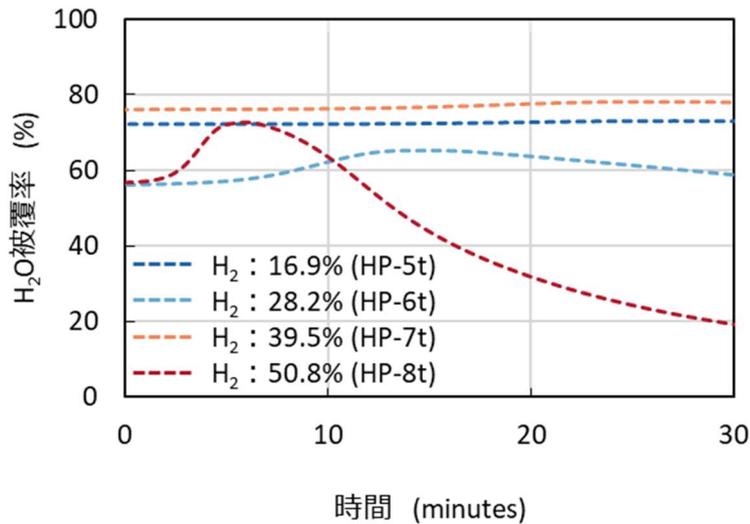


図 6.7 233 °C 条件 (試験 No.HP-5t~HP-8t) の数理モデルより得られた水蒸気被覆率の変化

図 6.8a) と 6.8b) に 267 °C と 300 °C 条件 (試験 No.HP-9t~HP-16t) の試験と数理モデルより得られた希釈充填層高さ 50 mm での断面中心温度と式 (6.15) より求めた見かけの反応速度の変化を示す. 同図より水素濃度が高いほど反応速度のピークも高くなり, 267 °C 以上では温度の上昇に伴って水蒸気吸着反応の平衡吸着量が減少するため, 水蒸気吸着量の感度が低くなる傾向であった. 温度変化の観点では, 反応速度のピークの最も高い試験 No.16 で約 63 °C の温度上昇が確認され, 数理モデルより反応速度の変化は約 3.4 倍であった.

200~300 °C の試験と数理モデルを用いた計算の結果から, 第 5 章で決定した反応速度式中の係数により, 反応速度のピークを比べると, 反応速度の比較的小さな条件では差異は大きいものの, 反応速度のピークが 10 mol/(m³·s)以上のものでは一部 (HP-9 : -15%, HP-9 : 18%) を除き差異は 10%未満であり, 相対的な差異は-6.2%であった. 以上より, 反応熱による温度上昇が無視できない充填層においても反応の非定常的な挙動を概ね模擬できたため, 決定した反応速度式は実機条件においても妥当であると判断した.

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
想定に対する水素処理システムの運転方法

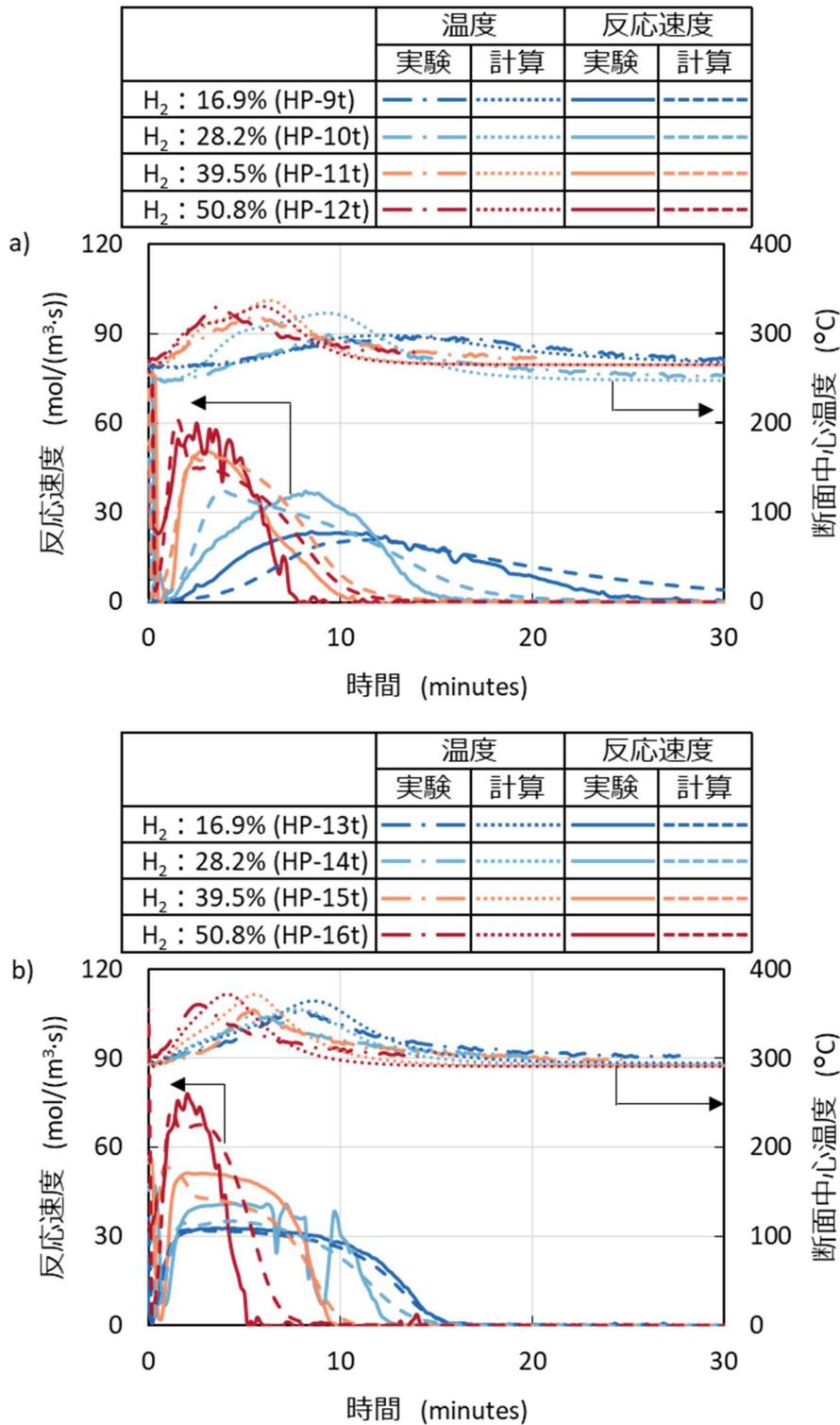


図 6.8 a) 266 °C 条件 (試験 No.HP-9t~HP-12t) と b) 300 °C 条件 (試験 No.HP-13t ~HP-16t) での試験と数理モデルより得られた希釈充填層高さ 50 mm での断面中心温度と見かけの反応速度の変化

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の想定に対する水素処理システムの運転方法

6.4 スケールアップによる影響の評価

6.4.1 ベンチスケール試験装置

実機の水素処理性能を評価するにあたり、数値モデルのスケールアップに起因する予測精度の変化を共同研究先の東芝エネルギーシステムズ株式会社でのベンチスケール試験の結果より検証した。ベンチスケール試験装置および計算モデルの境界条件を図 6.9 に示す。反応器は内径 57.3 mm のステンレス管 (JIS 65A 管) に内径 2 mm の処理材が充填されており、充填層高さは 600 mm である。充填層には 35 mm 間隔で径方向から熱電対が計 33 本挿入されており、17 段すべての高さで断面中心温度を、偶数段では中心から 10 mm および 20 mm 地点の温度が 120°間隔で挿入されている熱電対により測定されている。反応管は管外壁に巻き付けたシーズヒータにより加熱され、ヒータの出力は 400 W 一定であった。ヒータ外周および反応管上下のフランジは断熱材で覆われている。反応器は反応管上部のフランジに接続されている支持板により固定されている。反応管に供給されるガスはガス温度が 250 °C となるように、反応器上流のヒータにより制御され、ガス流量は各種流量計により制御された。

6.4.2 数値モデルの境界条件

ベンチスケール試験装置での現象は軸対象円筒 2 次元において、式 (6.1) ~ (6.14) に示す各保存式に図 6.9 に示す境界条件を与え、モデル化した。軸方向の計算範囲は反応管上流と下流のフランジまでとし、第一種境界条件 (250 °C) を与えた。フランジの一部を除いて自然対流の熱伝達を境界では与え、支持板での放熱は $100 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ の熱コンダクタンスを与えた。充填層以外の熱物性値は NIST およびカタログ (断熱材) の値を用いた。反応器壁面の法線方向から挿入されている熱電対が良導体であり、熱リークの経路となっていると考えられるため、断熱材の熱物性値は熱電対の影響を考慮しての重み付き平均によって算出した。

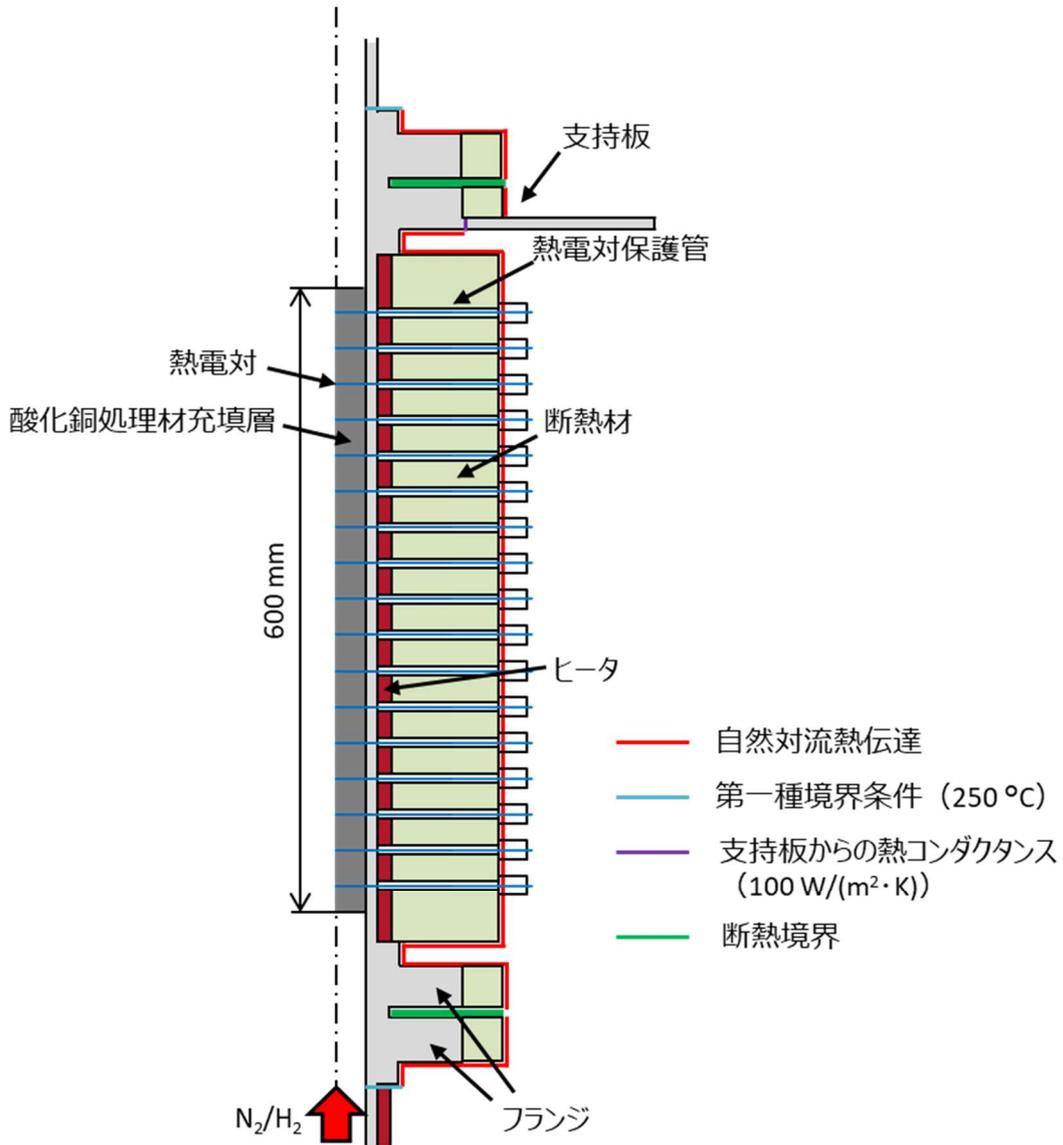


図 6.9 ベンチスケール試験の反応器概略図と計算モデルの境界条件

6.4.3 妥当性の評価

試験と数値モデルより得られた試験開始前の窒素流通下における充填層断面中心温度の分布を図 6.10 に示す。構築した軸対象円筒 2 次元モデルにおいて、充填層断面中心温度の分布を概ね模擬可能であり、数値モデルの妥当性を確認した。

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
想定に対する水素処理システムの運転方法

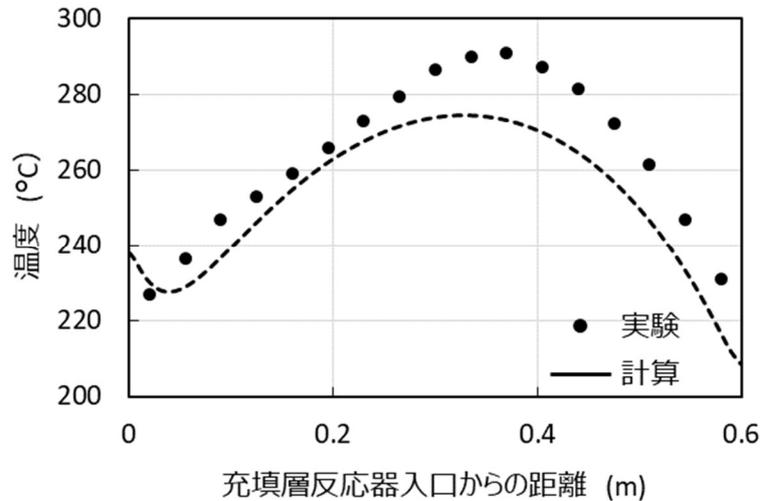


図 6.10 窒素流通下での反応器断面中心温度の軸方向の分布

表 6.2 に示す条件での東芝ベンチスケール試験と上記の計算モデルにより得られた充填層断面中心温度の時間変化を図 6.11 に示す。試験と数理モデルを用いた計算の結果に差異がみられ、窒素流通下とピーク温度の温度差で比べると相対的溫度差の差異は 17.3%であるものの、差異の原因は熱電対測定位置のずれや反応器の複雑な 3 次元形状（充填層半径方向から挿入された熱電対）の充填層軸方向と半径方向の 2 次元でのモデル化によるものあると考えられる。そのため、構築した数理モデルは実機スケールにおいても十分な予測精度である。

表 6.2 ベンチスケール試験条件

反応器入口水素濃度 %	18.1
反応器入口水蒸気濃度 %	0.00
反応器出口圧力 MPa	0.241
反応器入口流速 mm/s	19.4

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
想定に対する水素処理システムの運転方法

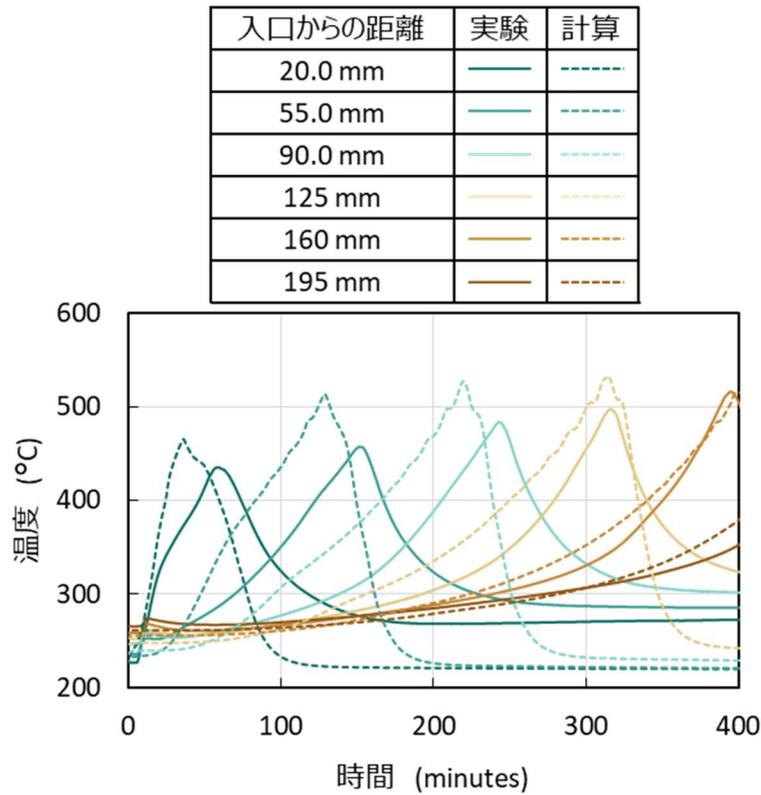


図 6.11 充填層断面中心の温度変化

6.5 実用設計

実機で想定されている反応器概略図を図 6.12 に示す。原子力発電所サプレッションチェンバ内から吸引したガスは除湿器とヒータで水蒸気濃度と温度を調整した後に直径 3.5 m の多管式反応器にて水素を処理する。多管式反応器内には酸化銅処理材が充填された直径 355.6 mm (JIS 350A 管) の反応管が配置されており、充填層内の空塔速度はブローの制約から 20 mm/s 程度である。多管式反応器では径方向に温度分布が予想され、軸中心部の充填層反応器では周囲の反応器の温度も水素酸化反応の反応熱により上昇するため、断熱条件に近似できるとした。円周方向の一番外側に設置される充填層反応管では周囲との熱伝達境界を与えるのが適切であるとし、雰囲気温度は反応器入口ガス温度とした。

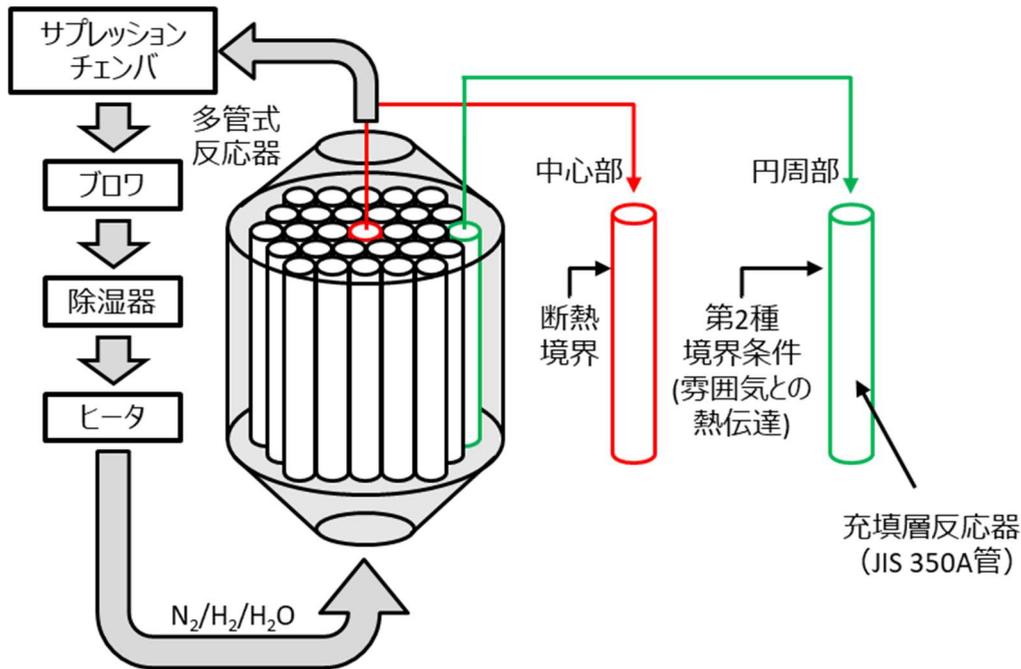


図 6.12 シビアアクシデント時の水素処理システムの反応器概略図

6.5.1 運転可能範囲の探索

水素を安全に処理するにあたり、多管式反応器内で温度が最も高くなると思われる断面中心の充填層反応器での温度を予測した。上記の数値モデルを用いて、反応器内の温度変化を検証するにあたり、水素濃度に対する反応器内の温度変化を式 (6.16) ~ (6.18) により試算した。充填層に流通した水素は酸化銅処理材により瞬間的に酸化されると仮定し、反応速度 (r_{sum}) は水素供給量より、式 (6.16) を用いて算出した。式中の Q はガス流量、 C_t はガスのモル密度、 $X_{g,H_2,in}$ は反応器入口での水素濃度である。また、反応帯厚み (L_r) は反応速度 (r_{sum}) より式 (6.17) を用いて算出した。式中の C_{CuO} は酸化銅密度、 S_{CuO} は充填層の流路断面積である。反応器内の温度は反応器入口ガス温度を 220°C として式 (6.18) のエネルギーバランス式を満たす反応器内の温度変化 (ΔT) より求めた。式中の ρ は密度、 C_p は定圧比熱、 c は比熱である。計算より求めた水素濃度に対する反応器内の温度を図 6.13 に示す。同図より、反応器入口水素濃度が 12% 程度で水素の自己着火温度である 500°C 未満となることから、表 6.3 に示す条件での充填層反応器での温度変化を数値モデルにより予測した。

$$r_{\text{sum}} = QC_t X_{g,H_2,in} \quad (6.16)$$

$$L_r = \frac{r_{\text{sum}}}{C_{CuO} S_{CuO}} \quad (6.17)$$

$$\Delta H r_{\text{sum}} = Q \rho_g C_p \Delta T + \rho_{CuO} c_{CuO} S_{CuO} L_r \Delta T + \rho_{SUS} c_{SUS} S_{SUS} L_r \Delta T \quad (6.18)$$

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
想定に対する水素処理システムの運転方法

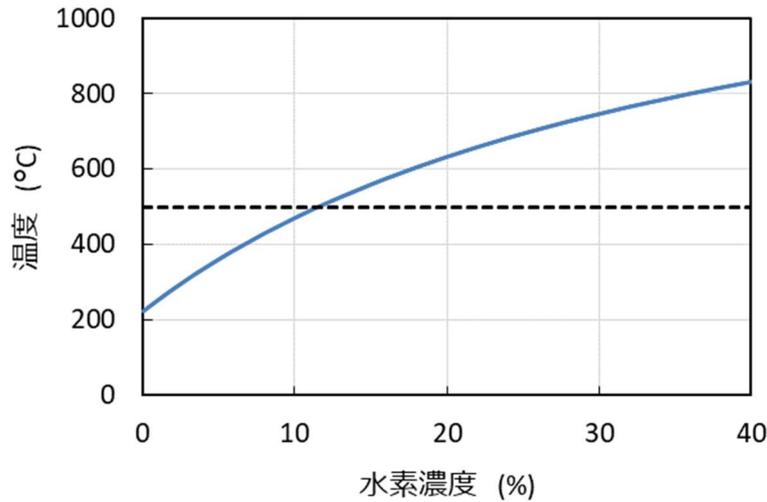


図 6.13 反応器半径方向の分布を無視した反応器最高温度の予測

表 6.3 水蒸気を含まないガス条件での計算条件

反応器入口ガス温度 °C	220
反応器内初期温度 °C	220
圧力 kPa	241
空塔速度 mm/s	20.0
水素濃度 vol%	10.0, 12.0, 14.0
水蒸気濃度 vol%	0.00
酸化銅処理材径 mm	2.00

図 6.14a) ~c) に表 6.3 に示す条件で計算した多管式反応器断面中心の充填層反応器における温度の分布を示す。同図より水素濃度に関係なく，反応初期では反応器入口で反応帯が形成され，時間の経過と共に反応帯が反応器下流へと移動していく傾向となった。また，温度のピークは反応器入口水素濃度が高いほど充填層断面中心温度が高くなる傾向であり，反応器入口水素濃度が 12%以下で充填層内の最高温度が 500 °C 未満となった。図 6.13 に示す，反応器内の温度の概算結果と図 6.14a) ~c) に示す反応器断面中心温度を比べると，概算結果の方が温度のピークが高い傾向にあった。これは，概算時では反応器に流通させた水素が瞬間的に反応すると仮定したためである。反応帯の長さを比べると概算時には 0.01 mm 以下であるのに対して，数理モデルでは 10 mm 程度であった。

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
想定に対する水素処理システムの運転方法

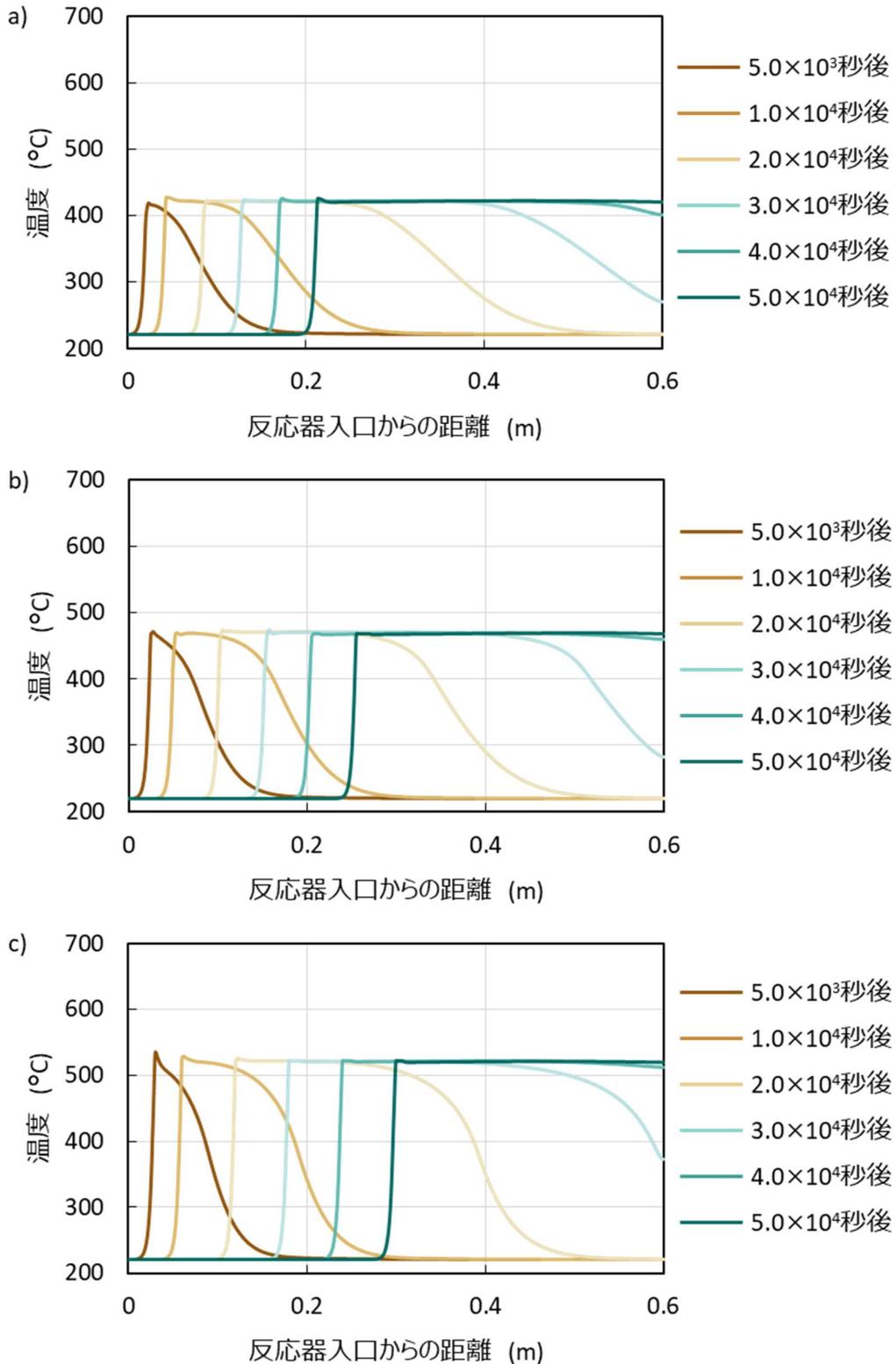


図 6.14 反応器入口水素濃度が a) 10, b) 12, c) 14%のときの充填層断面中心温度の分布

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の 想定に対する水素処理システムの運転方法

シビアアクシデント時に想定される水素濃度は最大で 20%であり、水素濃度を 12%で反応器に供給するためには不活性ガスで希釈する必要がある。そのため、雰囲気ガス中に含まれる水蒸気による反応抑制効果が反応器内の温度に及ぼす影響を評価した。具体的には、水蒸気を含まないガス雰囲気中で反応器の温度が 500 °C 付近となった水素濃度 12%以上の条件で検証した。計算条件を表 6.4 に示す。

表 6.4 水蒸気を含むガス条件での計算条件

反応器入口ガス温度 °C	220
反応器内初期温度 °C	220
圧力 kPa	241
空塔速度 mm/s	20.0
水素濃度 vol%	12.0, 14.0, 16.0
水蒸気濃度 vol%	20.0
酸化銅処理材径 mm	2.00

図 6.15a) ～c) に表 6.4 に示す計算条件での反応器断面中心温度の時間変化を示す。同図より、水蒸気を含むガス条件の方が、反応器内の最高温度が 10～20 °C 程度低くなる傾向となった。最高温度の変化の原因は、水蒸気を含むガス条件と含まないガス条件のエンタルピと断面中心温度の変化量の比はほぼ等しいことから、窒素と比べて水蒸気を含むガスのエンタルピが大きいためである。また、局所的な反応速度を比べると水蒸気を含むガス条件の方が 10%ほど小さいものの、実機においては水蒸気による反応抑制効果よりも反応熱による正のフィードバックの効果が大きく、支配的である。

図 6.16a) と 6.16b) に水素 14%ガス条件における水蒸気を含む場合と含まない場合での反応器軸方向の水蒸気被覆率の分布を示す。図 6.16a) より、水蒸気を含まないガス条件では酸化反応により生じた水蒸気は反応器下流に吸着し、反応帯が吸着箇所近づくと処理材の温度上昇により脱離され、より下流の処理材へ吸着する傾向であった。図 6.16b) に示す水蒸気を含むガス条件でも同様に、酸化反応によって生成された水蒸気は下流の処理材に吸着し、温度変化に伴って下流の処理材へ再吸着する傾向であった。一方で、各時間における反応帯に着目すると、水蒸気を含むガス条件では温度の高い反応帯においても 10%程度の水蒸気が吸着している。この吸着した水蒸気により、局所的な反応速度が減少したと考えられる。

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
想定に対する水素処理システムの運転方法

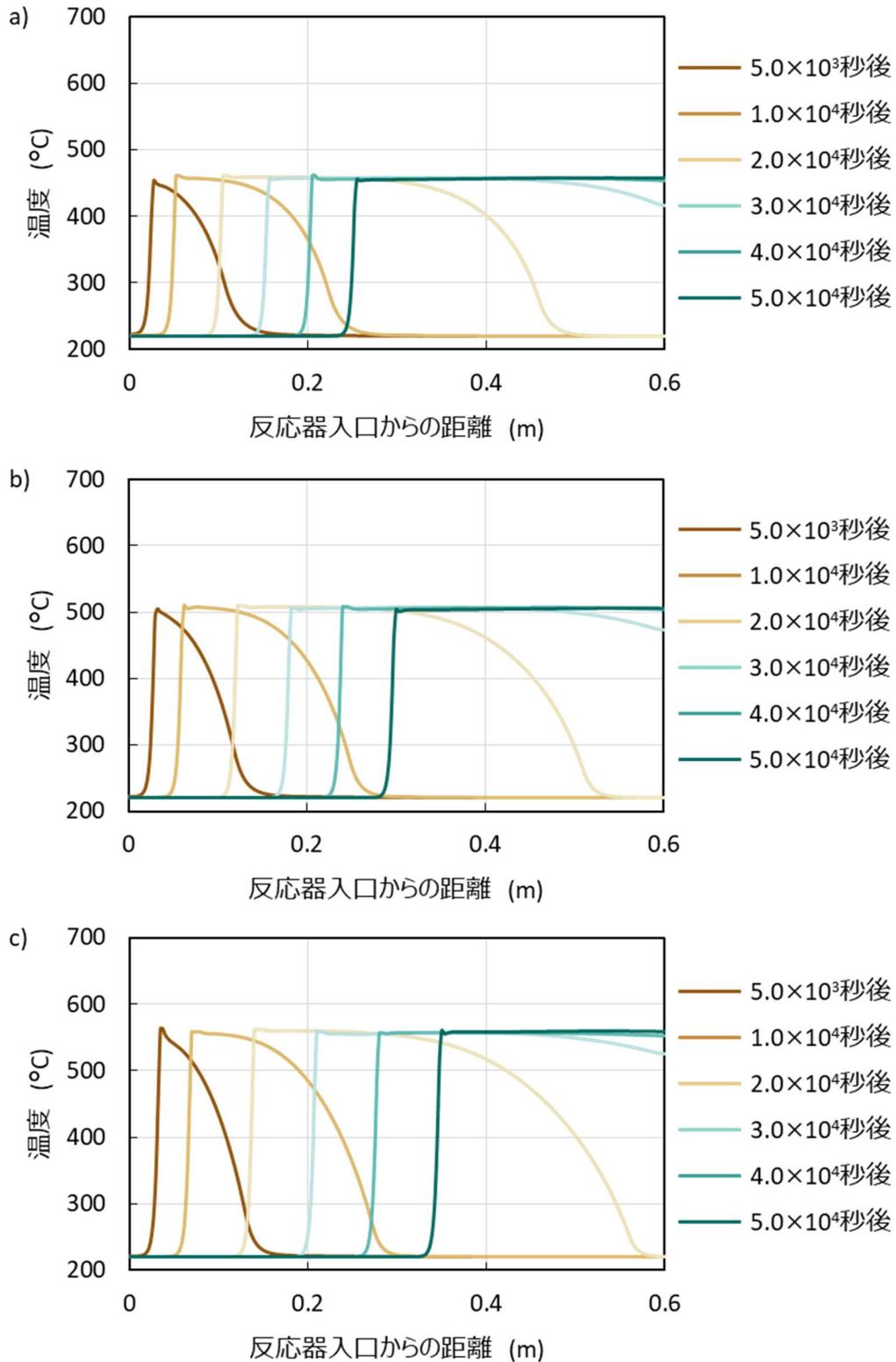


図 6.15 水蒸気 20%雰囲気における水素 a) 12%b) 14%c) 16%条件での反応器断面中心温度の変化

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
 想定に対する水素処理システムの運転方法

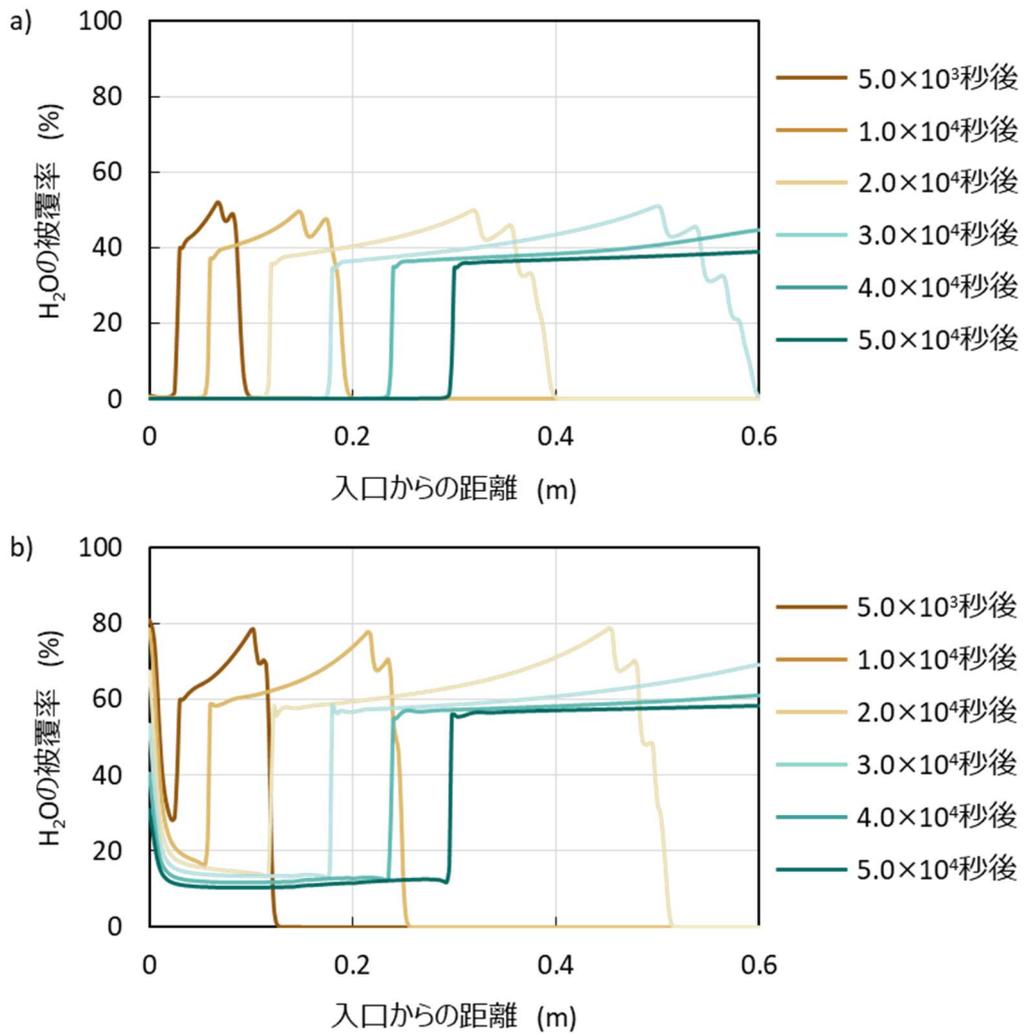


図 6.16 水素 14%雰囲気における水蒸気濃度 a) 0, b) 20%条件での水蒸気被覆率の時間変化

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の 想定に対する水素処理システムの運転方法

直径 2 mm の酸化銅処理材では反応速度が速すぎるため、反応の制御が困難であった。そこで、直径 6 mm の酸化銅処理材による処理について検討した。計算条件を表 6.5 に、計算により求めた断面中心温度の変化を図 6.17a) ~6.17c) にそれぞれ示す。図 6.14 と 6.17 を比べると、直径 6 mm の処理材においても反応器内の最高温度分布に変化は見られず、実機で想定されるガス条件の範囲では反応熱に起因する正のフィードバックの影響が支配的であり、反応の制御が困難であることが示された。また、同条件で、多管式反応器外周付近の反応管について検討した結果、充填層での熱伝導が律速となり、充填層断面中心温度の差は最大で 10 °C 程度であった。

表 6.5 酸化銅処理材径の影響評価のための計算条件

反応器入口ガス温度 °C	220
反応器内初期温度 °C	220
圧力 kPa	241
空塔速度 mm/s	20.0
水素濃度 vol%	12.0, 14.0, 16.0
水蒸気濃度 vol%	20.0
酸化銅処理材径 mm	6.00

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
 想定に対する水素処理システムの運転方法

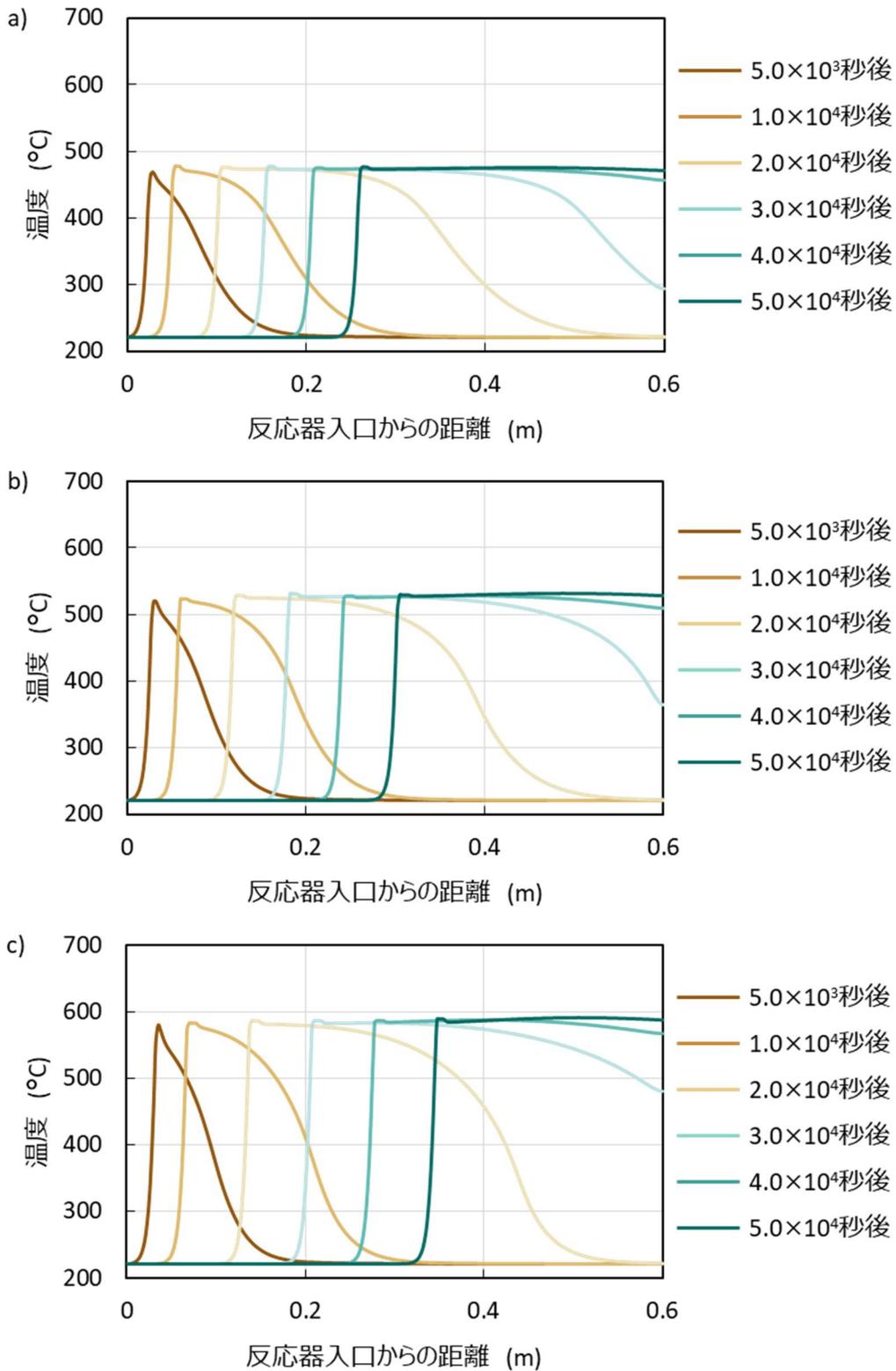


図 6.17 酸化銅処理材径が 6 mm のときの水素 a) 12, b) 14, c) 16%条件での反応器断面中心温度の変化

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の 想定に対する水素処理システムの運転方法

6.5.2 水素処理システムの設計

上記の検討を踏まえ、多管式反応器に流通可能な水素濃度よりも原子力発電所シビアアクシデント時に想定される水素濃度の方が高いため、安全に水素を処理するためには不活性ガスを注入するか、反応器出口ガスを再循環させる必要がある。反応器入口水素濃度を12%以下に抑制すれば、反応器内の温度を水素の自己着火温度以下に保ちつつ水素を処理できたため、反応器出口ガス再循環によってシビアアクシデント時に発生する水素を安全に処理可能であるか検討した。図 6.18 に反応器出口ガス再循環を組み込んだ水素処理システムの概略図を示す。反応器出口からの再循環ガスは、反応器入口ガスの水蒸気濃度が過剰とならないように、除湿器で水蒸気をトラップした後に反応器へ流入させることとした。

本論文では沸騰水型の Mark-II 型原子力発電所を対象に、450 kg の水素が発生した場合の処理について検討する^[2]。計算条件を表 6.6 に示す。格納容器内の温度および圧力はシビアアクシデント時に想定されている温度と設計許容圧力より設定されたベント圧とし^[2, 3, 17]、水素処理開始後における格納容器内の水素以外のガス総量は一定とした。想定される濃度の範囲では、反応器内で反応帯が形成され、供給した水素が全量処理されることから、反応器に供給した水素は全量処理されると仮定し、図 6.12 に示すシステムにおいて、反応器出口ガスを反応器入口へ再循環を想定した。再循環量は反応器入口水素濃度が12%となるように決定し、反応器入口水素濃度が12%以下の場合には再循環させないこととした。

図 6.19 に格納容器内の水素濃度と反応器出口ガス中の再循環したガスの割合を示す。図から、約 16 時間で格納容器内の水素濃度が12%を下回るため、再循環が不要となった。また、処理開始から約 44 時間後に空気雰囲気での水素の爆発限界を下回った。Mark-II 型原子力発電所を対象とした検討では反応器出口ガスの再循環のみで水素の処理が可能であり、たの原子力発電所は格納容器内の水素濃度により、追加的な不活性ガスの注入が必要になる可能性はあるものの、同様の方法によって反応器の設計は可能である。

表 6.6 Mark-II 型原子力発電所を対象としたシステム評価の計算条件

格納容器	体積 m ³	9.80 × 10 ³
	水素濃度 %	20.4
	温度 °C	200
	圧力 kPa	441
	水素発生量 kg	450
充填層反応器	空塔速度 mm/s	20.0
	入口ガス温度 °C	220

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
 想定に対する水素処理システムの運転方法

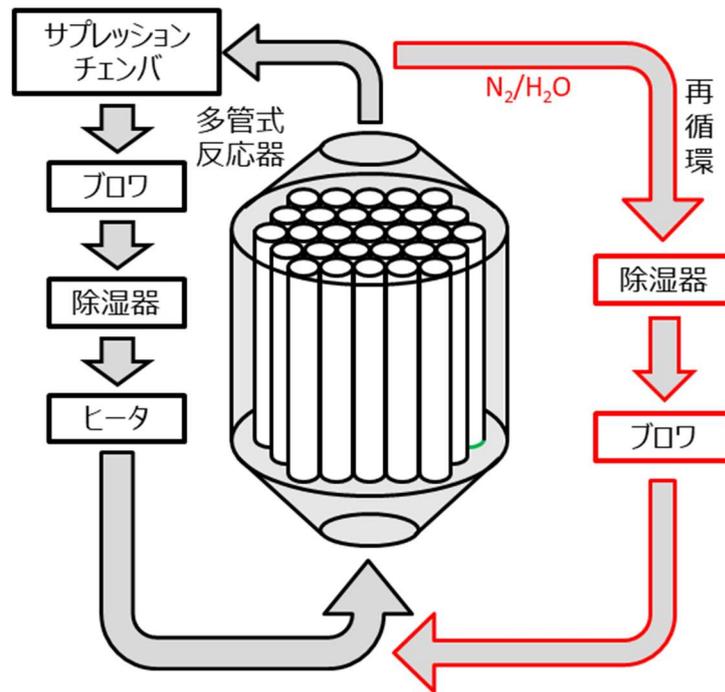


図 6.18 再循環を組み込んだ水素処理システム

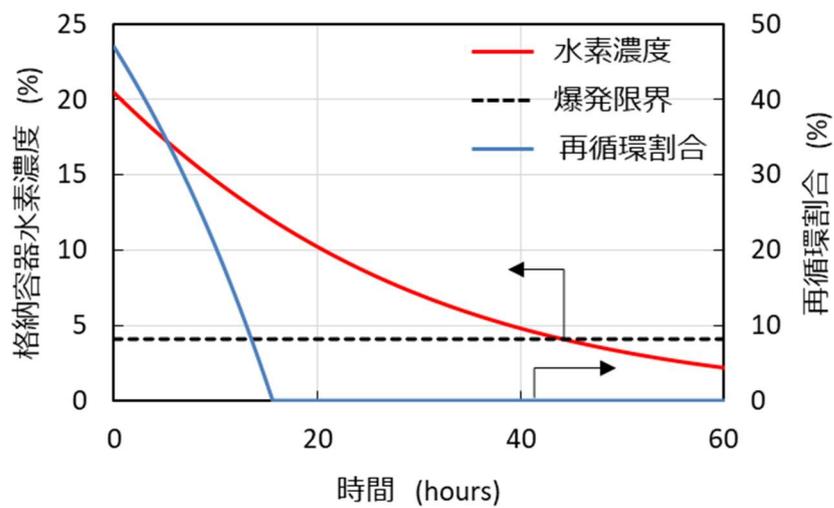


図 6.19 格納容器内の水素濃度と再循環割合の変化

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の想定に対する水素処理システムの運転方法

6.6 まとめ

本章では、反応の前後での多孔質材の構造が変化する「物質供与型」の例であるシビアアクシデント時の水素処理システムにおいて、Mark-II型原子力発電所を対象にシビアアクシデント時における水素処理性能を5章で構築した数理モデルを用いて評価した。実機では、水素と水蒸気のバランスにより、見かけの反応速度が決まる温度域においても反応熱の正のフィードバックによる加速効果は大きく、水蒸気濃度の調整や処理材径の変更では反応器内の反応の制御は困難であった。この傾向から、熱暴走と水素の自己着火を回避しつつ水素を処理するためには、反応器入口水素濃度が12%以下となるように制御する必要があった。Mark-II型原子力発電所の事例では反応器出口ガスの再循環により水素の処理が可能であった。以上の「物質供与型」の例である水素処理システムの設計の過程から発電システムBOPの設計法に関して、次のことが明らかとなった。

- ① 水素処理システムでの水素処理量に応じて反応器入口供給ガス組成が変動する発電BOPの設計においても、負荷応答解析が必要であり、その方法を示した。
- ② 多孔質材の構造変化と、多孔質材表面での反応モデルを適切に組み込んだ数理モデルを用いると、雰囲気ガスの濃度や反応器のスケールが異なる条件においても現象の模擬が可能である。
- ③ 反応熱による正のフィードバックの影響は無視できないものの、「物質供与型」の反応は不可逆的であり平衡状態にはならないため、「反応場提供型」と比べて雰囲気ガス濃度による反応の制御は困難である。
- ④ 「物質供与型」の反応においても「反応場提供型」と同様に被反応ガスの吸着反応が反応の律速過程であり、多孔質材表面の吸着量を基に運転条件の探索が可能である。

6章の主な記号

c_{CuO}	酸化銅処理材の比熱[J/(kg·K)]
C_i	固相モル濃度[mol/m ³]
C_p	ガスの比熱[J/(kg·K)]
c_{SUS}	反応管(SUS)の比熱[J/(kg·K)]
C_t	モル密度[mol/m ³]
$D_{\text{eff},i}$	充填層中の化学種 <i>i</i> の有効拡散係数[m ² /s]
$D_{\text{eff},s,i}$	多孔質中の化学種 <i>i</i> の有効拡散係数[m ² /s]
d_p	粒子径[m]
F_r	<i>r</i> 方向の圧力損失[Pa/m]
F_z	<i>z</i> 方向の圧力損失[Pa/m]
h_g	気相の比エンタルピー[J/kg]

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
想定に対する水素処理システムの運転方法

h_s	固相の比エンタルピー[J/kg]
k_i	粒子表面の物質輸送係数[m/s]
L_r	反応帯長さ[m/s]
M_i	化学種 i の分子量[kg/mol]
N_R	反応数[-]
N_S	化学種の種類[-]
P	圧力[Pa]
\dot{Q}	ヒータの入熱[W/m ³]
Q	ガス流量[m ³ /s]
r	充填層の径方向の座標[m]
r_{ap}	見かけの反応速度[mol/(m ³ ·s)]
Re_p	Reynolds 数[-]
r_j	反応 j の反応速度[1/s]
r_{sum}	瞬間的に反応が生じると仮定したときの反応速度[mol/s]
s	粒子半径方向の座標[m]
Sc	Schmidt 数[-]
S_{CuO}	酸化銅処理材充填層の流路断面積
S_g	粒子の比表面積[m ² /m ³]
Sh	Sherwood 数[-]
S_{SUS}	反応管 (SUS) の流路断面積[m ²]
t	気相の温度[K]
T_g	固相の温度[K]
T_s	軸方向の空塔速度[m/s]
u_r	径方向の空塔速度[m/s]
u_z	軸方向の空塔速度[m/s]
V_{dill}	希釈充填層体積[m ³]
V_{pCuO}	酸化銅割合[-]
$X_{g,H_2,in}$	反応器入口の水素モル分率[-]
$X_{g,i}$	気相モル分率[-]
$X_{s,i}$	多孔質中のモル分率[-]
$X_{surf,i}$	粒子表面での化学種 i のモル分率[-]
z	充填層の軸方向の座標[m]
α_{sg}	粒子—流体間の熱伝達率[W/(m ² ·K)]
ε_s	充填層の空隙率[-]
ε_g	多孔質中の空隙率[-]
θ	吸着量[mol/m ³]

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
想定に対する水素処理システムの運転方法

$\theta_{eq,i}$	被覆率[-]
λ_{axg}	気相の有効熱伝導率（軸方向） [W/(m·K)]
λ_{rds}	固相の有効熱伝導率（軸方向） [W/(m·K)]
λ_{axs}	気相の有効熱伝導率（径方向） [W/(m·K)]
λ_{rdg}	固相の有効熱伝導率（径方向） [W/(m·K)]
μ	粘性係数[Pa·s]
ρ_{CuO}	酸化銅処理材の密度[kg/m ³]
ρ_g	気相の密度[kg/m ³]
ρ_s	固相の密度[kg/m ³]
ρ_{SUS}	反応管（SUS）の密度[kg/m ³]
$\nu_{i,j}$	反応 j , 化学種 i の化学両論係数[-]
$\Omega(C)$	吸着サイト密度[mol/m ³]
ΔH	反応熱[J/mol]
ΔT	温度変化[K]
$\Delta X_{g,H_2}$	反応器入口と出口での水素モル分率の変化量[-]

6.7 参考文献

- [1] Gharari, R., Kazeminejad, H., Kojouri, N. M. and Hedayat, A., A review on hydrogen generation, explosion, and mitigation during severe accidents in light water nuclear reactors, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.43, Issue 4 (2018), pp.1939–1965.
- [2] Polo-Labarríos, M. A. and Espinosa-Paredes, G., Comparative study of the hydrogen generation during short term station blackout (STSBO) in a BWR, *Annals of Nuclear Energy*, Vol.83 (2015), pp.274–282.
- [3] Gómez-Torres, A. M., Sáinz-Mejía, E., Xolocostli-Munguía, J. V., López-Morones, R., Filio-López, C. and Royl, P., CFD analysis of hydrogen volumetric concentrations in a Hard Venting Containment System of a Mark II BWR, *Annals of Nuclear Energy*, Vol.85 (2015), pp.552–565.
- [4] Álvarez-Buylla, P. D., Estévez-Albuja, S., Jiménez, G. and Gavilán, C., Analysis of venting strategies and hydrogen concentration evolution during a station blackout in a BWR-6 containment using GOTHIC 8.3, *Progress in Nuclear Energy*, Vol.141 (2021), Paper No.103930.
- [5] Sato, T. and Kojima, Y., Variations of a passive safety containment for a BWR with active and passive safety systems, *Nuclear Engineering and Design*, Vol.237, Issue 1 (2007), pp.74–86.
- [6] Ott, L. J., Advanced severe accident response models for BWR application, *Nuclear Engineering and Design*, Vol.115, Issues 2–3 (1989), pp.289–303.

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の 想定に対する水素処理システムの運転方法

- [7] 石井宏幸, 成瀬一郎, 衣笠巧, 基礎からわかる化学工学 (2020), pp. 121–138, 森北出版.
- [8] Benyahia, F., and O'Neill, K. E., Enhanced Voidage Correlations for Packed Beds of Various Particle Shapes and Sizes, *Particulate Science and Technology*, Vol.23, Issue 2 (2005), pp.169–177.
- [9] 化学工学会編, 化学工学便覧改訂7版 (2011), pp.1–110, 丸善出版.
- [10] Bradshaw, R. D. and Bennett, C. O., Fluid - particle mass transfer in a packed bed, *AIChE Journal*, Volume7, Issue 1 (1961), 48–52.
- [11] Tjaden, B., Cooper, S. J., Brett, D. L.J., Kramer, D. and Shearing, P. R., On the origin and application of the Bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems *Current Opinion in Chemical Engineering*, Vol.12 (2016), pp.44–51.
- [12] Dixon, A. G. and Cresswell, D. L., Theoretical prediction of effective heat transfer parameters in packed beds, *AIChE Journal*, Vol.25, Issue 4 (1979), pp.663–676.
- [13] NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69, <https://doi.org/10.18434/T4D303>: 2018 [accessed 12 October 2019].
- [14] Patankar S. V.原著, 水谷幸夫, 香月正司訳, コンピュータによる流れと数値解析 (1985), pp.1–142, 森北出版.
- [15] Versteeg, H.K., Malalasekera, W. 原著, 松下洋介, 齋藤泰洋, 青木秀之, 三浦隆利訳, 数値流体力学[第2版] (2011), pp.1–231, 森北出版.
- [16] 青木尊之, 額田彰, 驚異の開発環境[GPU+CUDA]を使いこなす! はじめてのCUDAプログラミング (2009), pp.1–213, 工学社.
- [17] Kukita, Y., Namatame, K. and Shiba, M., The LOCA air-injection loads in BWR Mark II pressure suppression containment systems, *Nuclear Engineering and Design*, Vol.77, Issue 2 (1984), pp.117–129.

第6章 原子力発電BOPの変動応答解析による事故時の
想定に対する水素処理システムの運転方法

第7章

発電システム BOP 用非定常反応器 の設計方法に関する考察

7.1 はじめに

3章から6章では非定常条件下で動作する発電システム BOP として、キーコンポーネント内の反応の前後で、キーマテリアルの多孔質材において構造変化のない「反応場提供型」と反応の前後で多孔質材の構造が変化する「物質供与型」を取り上げた。前者の例として NGCC 用脱硝触媒と脱硝応答の動的変化、後者の例として原子力発電所シビアアクシデント時の水素処理システムの多孔質金属酸化物と水素発生時の処理の経時変化について詳述してきた。いずれの対象に対しても、主要機器における化学反応速度の実験と、輸送現象と素反応を考慮したモデルによる定式化に力点を置いた設計ツールを開発し、それぞれの非定常な入力条件に対し実用的な処理が可能な機器設計と運転方法の立案を示した。本章では、これらの設計手法と2章でまとめた定常状態の反応器の設計手法を基に、非定常条件下で操作する発電システム BOP の設計要諦をまとめる。

7.2 発電システム BOP の物質輸送速度と反応速度の関係

発電システム BOP の設計においては多孔質材表面での反応を正確に予測する必要があり、反応器の温度や濃度の分布は反応器内での物質輸送速度と反応速度の関係に依存し、これらの帰結として反応器の性能の指標となる反応器出口での濃度等が決定される。4章での「反応場提供型」と6章での「物質供与型」の設計事例から、多孔質材での見かけの反応速度は多孔質内の反応速度と物質輸送速度のバランスにより求められた。また、流路断面積が一定で、ガス主流方向と主流法線方向のアスペクト比の大きく、軸方向に長い反応器においては、反応器内の軸方向の反応量の分布が出口ガス中の対象物質濃度、すなわち反応器の性能の支配的な因子であった。そのため、発電システム BOP の設計手法についての整理にあたり、多孔質中の物質輸送速度と反応速度の関係および反応器内の軸方向の物質輸送速度と反応速度の関係をそれぞれ整理する必要がある。

物質輸送速度と反応速度の関係は一般的に、式(7.1)に示す Damköhler 数 (Da) により整理される。式中の τ_r および τ_t はそれぞれ反応と物質輸送の特性時間である。Damköhler 数は考慮する物質輸送の方向（主流方向と主流法線方向）によって第1Damköhler 数と第2Damköhler 数に大別される。主流方向の物質輸送速度と反応速度の関係を示す第1Damköhler 数は反応器設計時に反応器のサイズの目安として用いられる

ことが多く、定常状態で動作するガス流通型反応器の場合、10以上では軸方向への物質輸送に対して反応速度が大きく、反応器をガスが通過し終わる前に反応が完全に終わる^[1]。第2 Damköhler 数を多孔質材へ適用すると、多孔質材での見かけの反応速度を決定づける律速過程が明らかにでき、第2 Damköhler 数が $10^{-1} \sim 10^1$ 程度のときに反応速度と物質輸送速度の混合律速になる^[2]。

$$Da = \frac{\tau_r}{\tau_t} \quad (7.1)$$

本研究で扱う発電システム BOP は動作環境が分単位で変化するため、固体表面の状態に起因する軸方向の反応速度の分布も考えられる。そのため、軸方向各点での第1 Damköhler 数および第2 Damköhler 数による物質輸送速度と反応速度の整理を試みた。Otálvaro-Marín らにより提唱されている軸方向各点での第1 Damköhler 数 (Da_{1lo}) を式 (7.2) に示す^[1]。軸方向各点での第1 Damköhler 数は反応器内の微少体積を考え、一般的な第1 Damköhler 数の式を基に微少体積中での反応速度 (R_{1o})、濃度 (C_{1o})、空塔速度 (u_{1o}) および反応器長さ (L) により記述し、反応器全体の第1 Damköhler 数と比較可能である。第1 Damköhler 数は軸方向での濃度、反応速度および空塔速度より算出するため、定常状態での軸方向各点の第1 Damköhler 数の平均値は式 (7.3) により記述可能である。式中の \bar{C}_{1o} と \bar{R}_{1o} はそれぞれ反応器内の対数平均濃度と対数平均濃度より求めた反応速度である。 \bar{C}_{1o} は式 (7.4) より求められ、 C^1 は反応器出口ガス濃度である。式 (7.1) に示す一般的な第1 Damköhler 数と式 (7.3) の軸方向各点での第1 Damköhler 数の平均を比べると、反応速度とガス濃度に反応器入口濃度と対数平均濃度を用いる違いはあるものの、反応速度式はガス濃度の関数であるため、本質的に同義の式であると解釈できる。

$$Da_{1lo} = \frac{|R_{1o}| L / u_{1o}}{C_{1o}} \quad (7.2)$$

$$\overline{Da}_{1lo} = \frac{\bar{R}_{1o} L / \bar{u}_{1o}}{\bar{C}_{1o}} \quad (7.3)$$

$$\bar{C}_{1o} = \frac{(C^0 - C^1)}{\ln\left(\frac{C^0}{C^1}\right)} \quad (7.4)$$

多孔質材での物質輸送速度と反応速度の関係を示す、第2 Damköhler 数を式 (7.5) に示す。式中の C_{surf_i} および d はそれぞれ軸方向各点での多孔質材表面の化学種のモル濃度および拡散距離であり、反応速度 (R_{po}) は多孔質材深さ方向の平均値を与え、有効

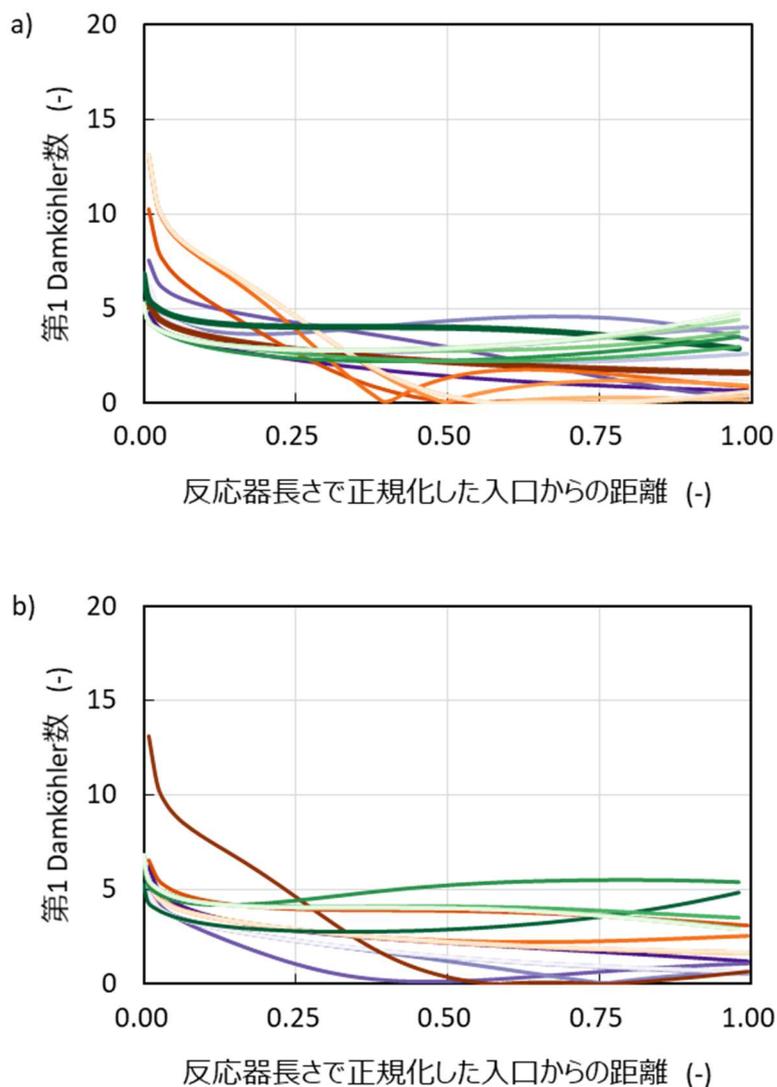
拡散係数 (D_{eff_i}) は C_{surf_i} 雰囲気での多孔質材中の有効拡散係数を与えた.

$$Da_{II} = \frac{R_{po}}{D_{\text{eff}_i} C_{\text{surf}_i} / d^2} \quad (7.5)$$

7.2.1 天然ガス焼きコンバインドサイクル用脱硝触媒

反応の前後で構造変化のない「反応場提供型」の例である, NGCC 用脱硝触媒での物質輸送速度と反応速度の関係を軸方向各点での Damköhler 数により整理する. 軸方向各点での Damköhler 数は NGCC 用脱硝触媒での分単位でガスの組成や温度等が変動する運転条件での反応特性を抽出可能な出力負荷を単調増加および単調減少させた条件 (4.5.4 節) での結果から算出した. 図 7.1a) と 7.1b) に「現行」の負荷変動速度 (8.8%/min) で出力負荷が 100%→45.2%で単調減少の場合と 45.2%→100%で単調増加の場合の軸方向各点の第 1 Damköhler 数の経時変化を示す. 両図より反応器入口部での NO を除き, 概ね第 1 Damköhler 数は 5 以下であり, 分単位での出力負荷の変動に伴う非定常的な動作環境下において, 局所的なピークは確認されなかった. 一方, 反応器入口部では出力負荷が低いときに NO の第 1 Damköhler 数が大きい傾向にあった. これは, 出力負荷の低下に伴って, 反応器入口での NO 濃度が減少するためである. 同様に, 出力負荷が高いときには NO₂ 濃度が低下するため, NO₂ の第 1 Damköhler 数が大きくなることが予想されるものの, NO₂ 脱硝反応は NO 脱硝反応よりも遅いため, NO のようなピークが現れなかったと考えられる.

図 7.2a) と 7.2b) に「現行」の負荷変動速度 (8.8%/min) で出力負荷が 100%→45.2%で単調減少の場合と 45.2%→100%で単調増加の場合の軸方向各点の第 1 Damköhler 数の平均の経時変化を示す. 第 1 Damköhler 数の平均は 5 以下であった. 第 1 Damköhler 数では, NO の反応器入口部分で 5 よりも大きくなっていったものの, 反応器軸方向の平均ではその影響が緩和されている. 非定常的な反応を取り扱う場合, 反応器全体での一般的な第 1 Damköhler 数のみでは反応器内の局所的な変化を見つけ出すことが困難となる可能性がある.



経過時間	0分	5分	10分	15分	20分	25分	30分
NH ₃	—	—	—	—	—	—	—
NO	—	—	—	—	—	—	—
NO ₂	—	—	—	—	—	—	—

図 7.1 「現行」の負荷変動速度 (8.8%/min) で出力負荷の a) 低下時 (100%→45.2%) と b) 増加時 (45.2%→100%) における軸方向各点の第 1 Damköhler 数の経時変化

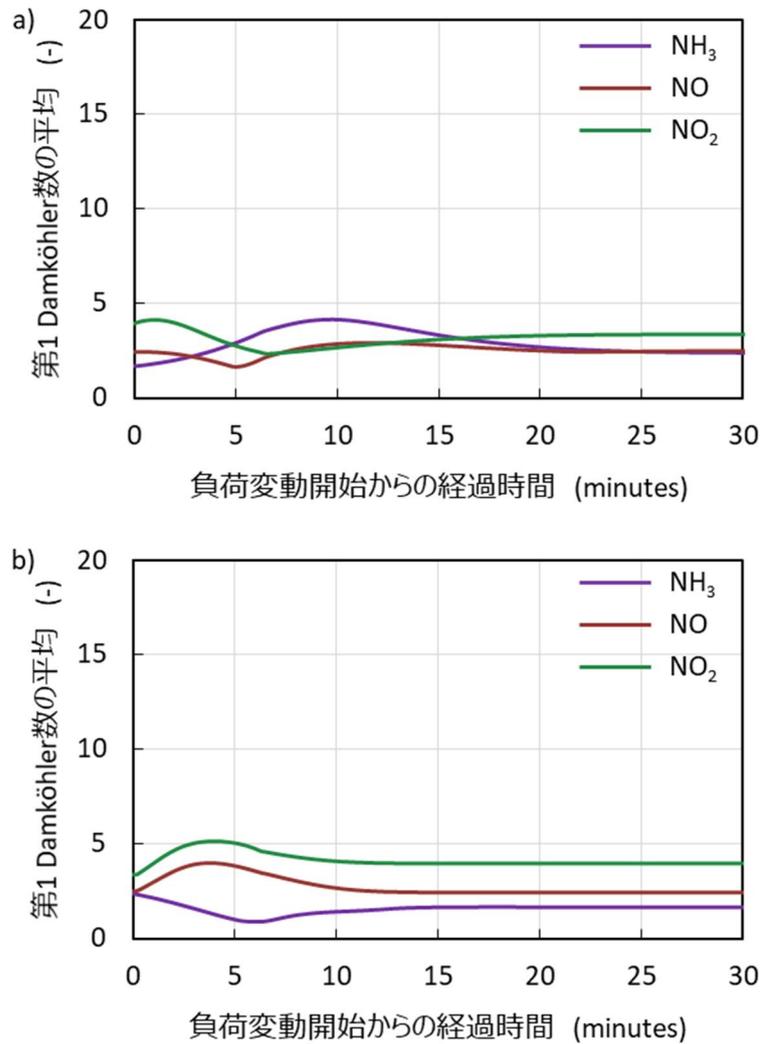
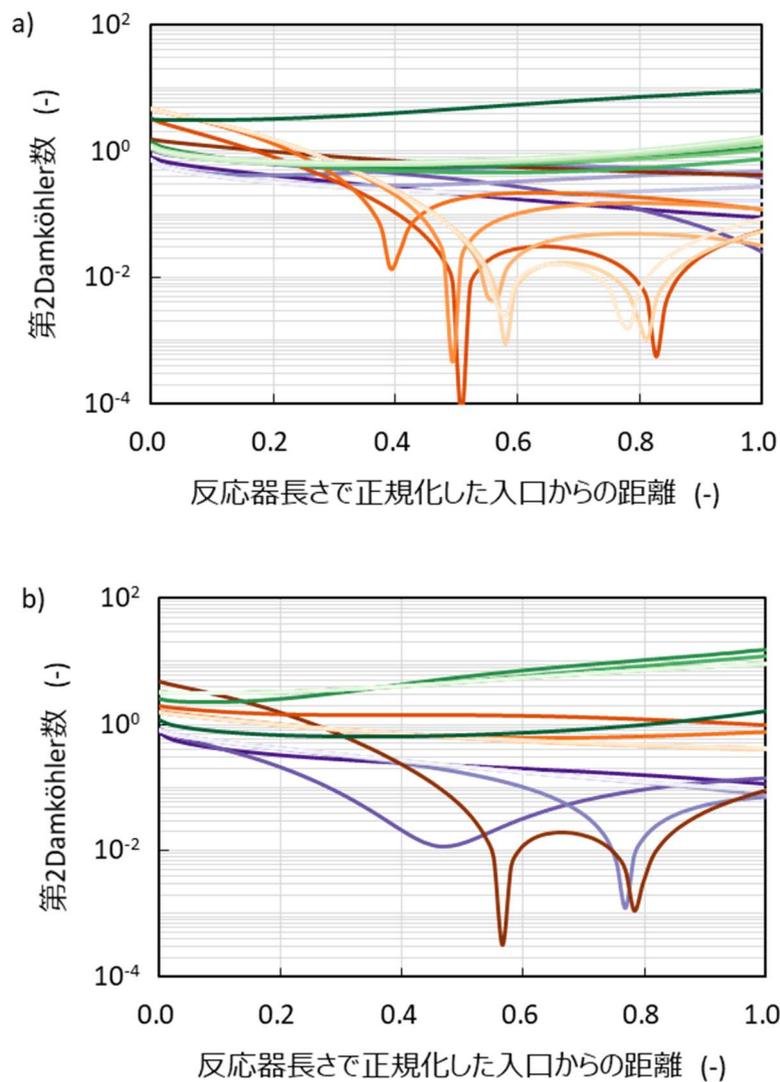


図 7.2 「現行」の負荷変動速度 (8.8%/min) で出力負荷の a) 低下時 (100%→45.2%) と b) 増加時 (45.2%→100%) における軸方向各点の第 1 Damköhler 数の平均の経時変化

図 7.3a) と 7.3b) に「現行」の負荷変動速度 (8.8%/min) で出力負荷が 100%→45.2% で単調減少の場合と 45.2%→100%で単調増加の場合の軸方向各点の第 2 Damköhler 数の経時変化を示す. 同図より, NH_3 と NO の第 2 Damköhler 数に局所的な低下がみられ, これは雰囲気の変化に伴って, 反応速度の正負が入れ替わることに起因した変化である. NH_3 と NO の局所的な低下を除くと第 2 Damköhler 数は $10^{-2} \sim 10^1$ の範囲にあり, 多孔質材での見かけの反応速度は表面での反応速度と物質輸送速度の混合律速または反応律速であったと考えられる. この傾向から, 4 章で求めた深さ方向の NH_3 吸着量分布が均一であった理由は多孔質材内では反応速度律速, すなわち反応速度 \ll 物質輸送速度に起因した傾向であると言える.



経過時間	0分	5分	10分	15分	20分	25分	30分
NH ₃	—	—	—	—	—	—	—
NO	—	—	—	—	—	—	—
NO ₂	—	—	—	—	—	—	—

図 7.3 「現行」の負荷変動速度 (8.8%/min) で出力負荷の a) 低下時 (100%→45.2%) と b) 増加時 (45.2%→100%) における軸方向各点の第 2 Damköhler 数の経時変化

図 7.4a) と 7.4b) に「将来」の負荷変動速度 (17.5 %/min) で出力負荷が 100%→30.0% で単調減少の場合と 30.0%→100%で単調増加の場合の軸方向各点の第 1 Damköhler 数の軸方向分布の経時変化を示す。図 7.1 と 7.4 を比べると、「将来」の第 1 Damköhler 数の方が変動幅は大きい。これは出力負荷の変動速度の上昇に起因して、各化学種の濃度変化が大きくなったためである。化学種ごとの変化量の違いに着目すると、反応速度の大きい NO の第 1 Damköhler 数の変動が最も大きく、その次にすべての脱硝反応に関係する NH₃ の第 1 Damköhler 数の変動が大きかった。

図 7.5a) と 7.5b) に「将来」の負荷変動速度 (17.5 %/min) で出力負荷が 100%→30.0% で単調減少の場合と 30.0%→100%で単調増加の場合の軸方向各点の第 1 Damköhler 数の平均の経時変化を示す。図 7.5a) より、第 1 Damköhler 数の変動幅は NO>NH₃>NO₂ であったものの、軸方向での平均では NH₃>NO≒NO₂ となっている。これは NO の方が NH₃ よりも第 1 Damköhler 数の分布に偏りがあることに起因するものである。また、「現行」での結果と同様に、軸方向各点の第 1 Damköhler 数とその平均では、特徴が異なるため、第 1 Damköhler 数は非定常的に動作する発電システム BOP に対して重要な指標となり得ると考えられる。

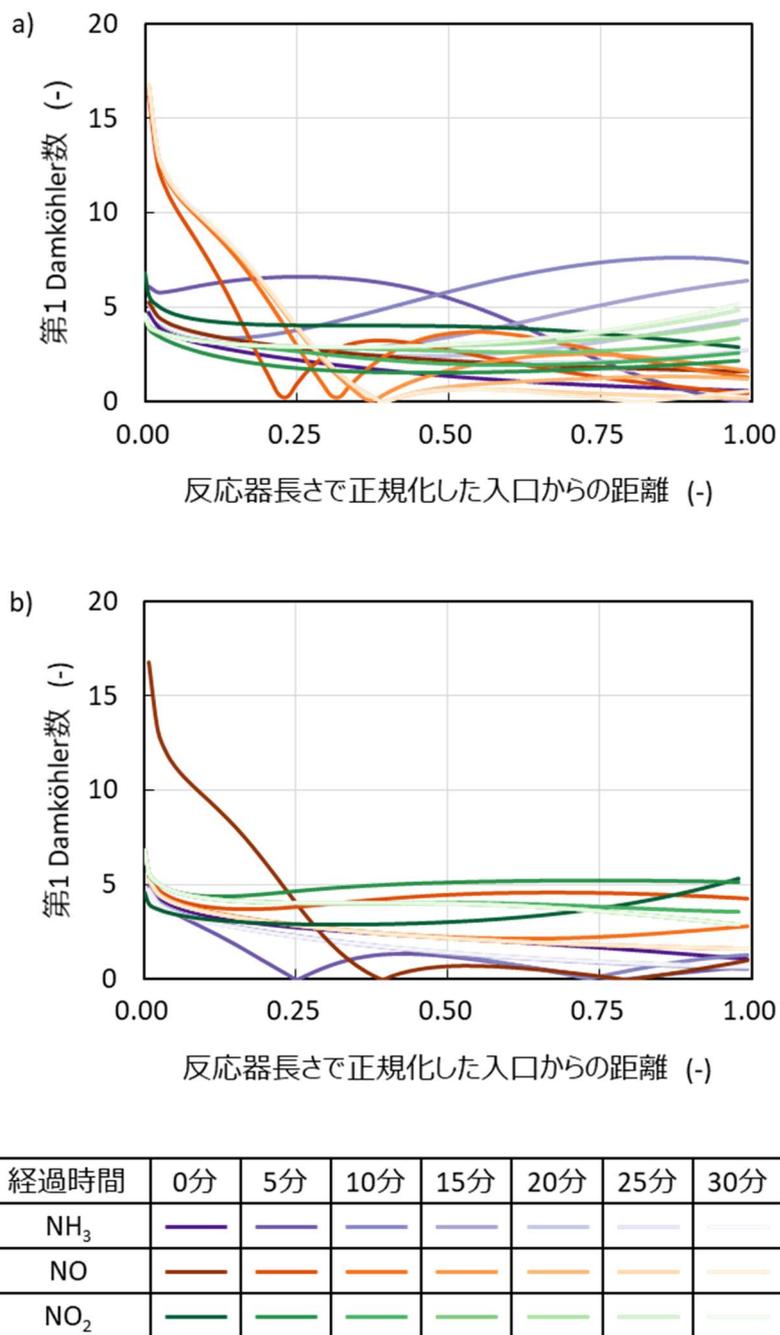


図 7.4 「将来」の負荷変動速度 (17.5%/min) で出力負荷の a) 低下時 (100%→30.0%) と b) 増加時 (30.0%→100%) における軸方向各点の第 1 Damköhler 数の経時変化

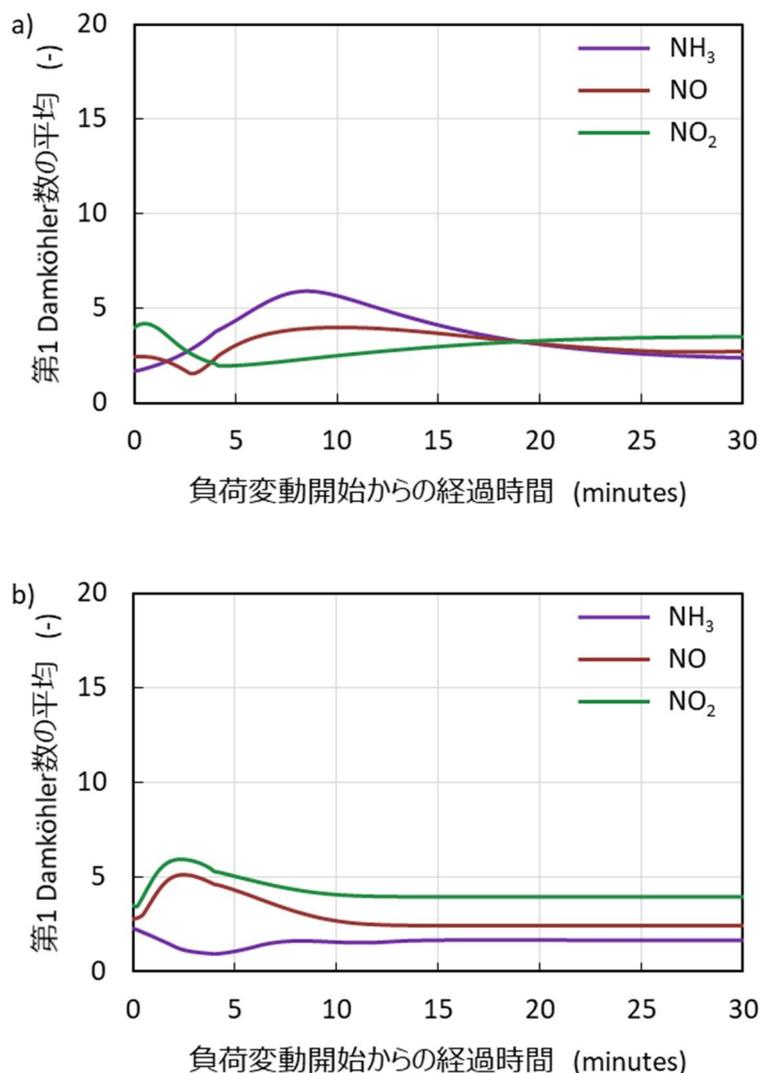
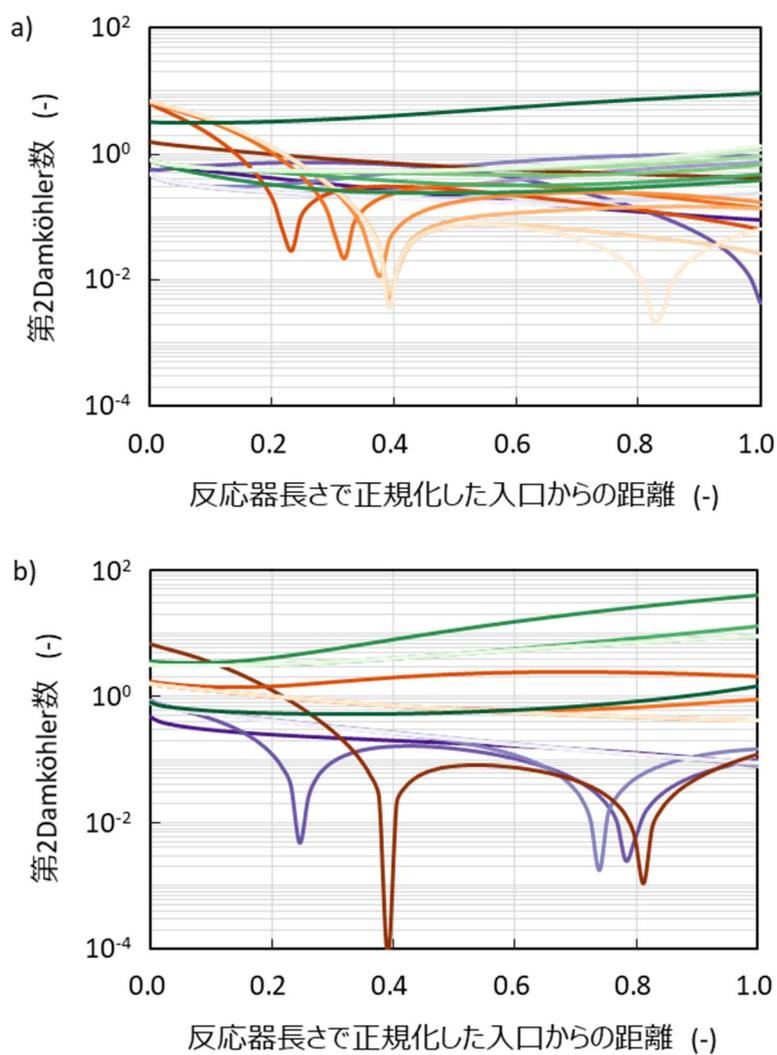


図 7.5 「将来」の負荷変動速度 (17.5%/min) で出力負荷の a) 低下時 (100%→30.0%) と b) 増加時 (30.0%→100%) における軸方向各点の第 1 Damköhler 数の平均の経時変化

図 7.6a) と 7.6b) に「将来」の負荷変動速度 (17.5%/min) で出力負荷が 100%→30.0% で単調減少の場合と 30.0%→100%で単調増加の場合の軸方向各点の第 2 Damköhler 数の軸方向分布の経時変化を示す. 同図より, 図 7.3 と 7.6 を比べると, 「現行」と「将来」の負荷変動速度では第 2 Damköhler 数の範囲はおおよそで一致し, 見かけの反応速度を決定づける反応速度と物質輸送速度のバランスに変化はない. 第 1 Damköhler 数の結果を加味すると, 分単位で動作雰囲気変動し, ガス主流方向と主流法線方向のアスペクト比の大きく, 軸方向に長い反応器においては反応器内の軸方向の反応速度と物質輸送速度の関係が反応器の性能の支配的な因子である.



経過時間	0分	5分	10分	15分	20分	25分	30分
NH ₃	—	—	—	—	—	—	—
NO	—	—	—	—	—	—	—
NO ₂	—	—	—	—	—	—	—

図 7.6 「将来」の負荷変動速度 (17.5%/min) で出力負荷の a) 低下時 (100%→30.0%) と b) 増加時 (30.0%→100%) における軸方向各点の第 2 Damköhler 数の経時変化

発電システム BOP 特有の分単位で動作雰囲気変動する条件での軸方向各点の Damköhler 数の特徴を探索するために、4 章に示す「将来」での仮想的な運転モードに対して、負荷変動速度を 10 倍の 175 %/min と仮定した場合の脱硝触媒の性能を評価した。還元剤である NH₃ の噴射量は 4 章での検討と同じく、図 7.7 に示す数値計算により求めた各出力負荷の定常状態において、反応器出口 NO_x 濃度が 4 ppm とする量とし、出力負荷の変動に合わせて設定した。仮想的な運転モードとその時の反応器出口ガス組成の経時変化を図 7.8 に示す。負荷変動速度が 175 %/min の仮想的な運転モードは「将来」の運転と同じ変動パターンの繰り返しとし、負荷変動速度のみを変更した。同図より、初期（～15 分）ではアンモニアスリップ量が多く、NO_x 排出量が少ない傾向にあり、15 分以降は NH₃ と NO_x 共に～15 ppm 程度の変動はあるものの、発電システム BOP 特有の分単位での変動とは異なり、反応器出口濃度のトレンドに変化は見られなかった。初期でのアンモニアスリップ量の増加と NO_x 排出量の減少は負荷変動が始まる前（～0 分）が NH₃ 吸着量の多い最低負荷の状態であったため、触媒表面への過剰な NH₃ が吸着に起因する挙動である。反応器出口濃度のトレンドに変化のなくなった（一定）、負荷変動開始から 20 分以降での反応器出口 NO_x 濃度の平均は 4.35 ppm であった。同条件では負荷変動速度が NH₃ 吸着反応の過渡的な応答速度よりも極端に速いため、NH₃ 噴射タイミングの調整のみによる NO_x 排出量削減は困難であり、NO_x 排出量削減には NH₃ の量を増やす必要がある。

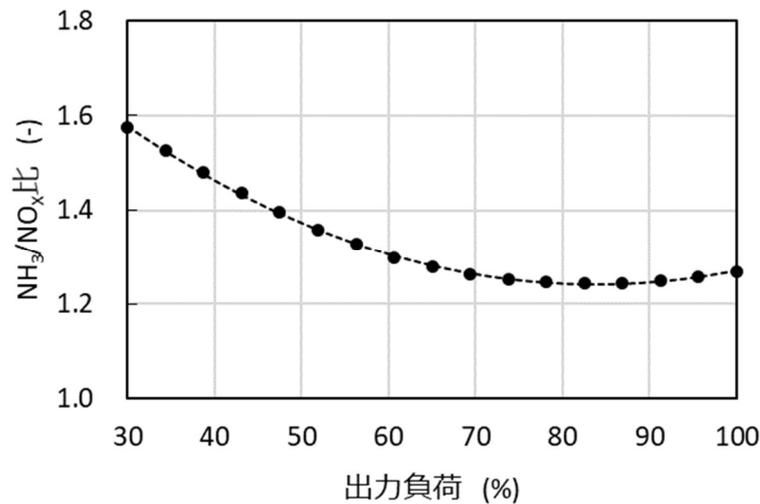


図 7.7 NGCC 出力負荷に対する触媒出口 NO_x 濃度が 4 ppm とする NH₃/NO_x

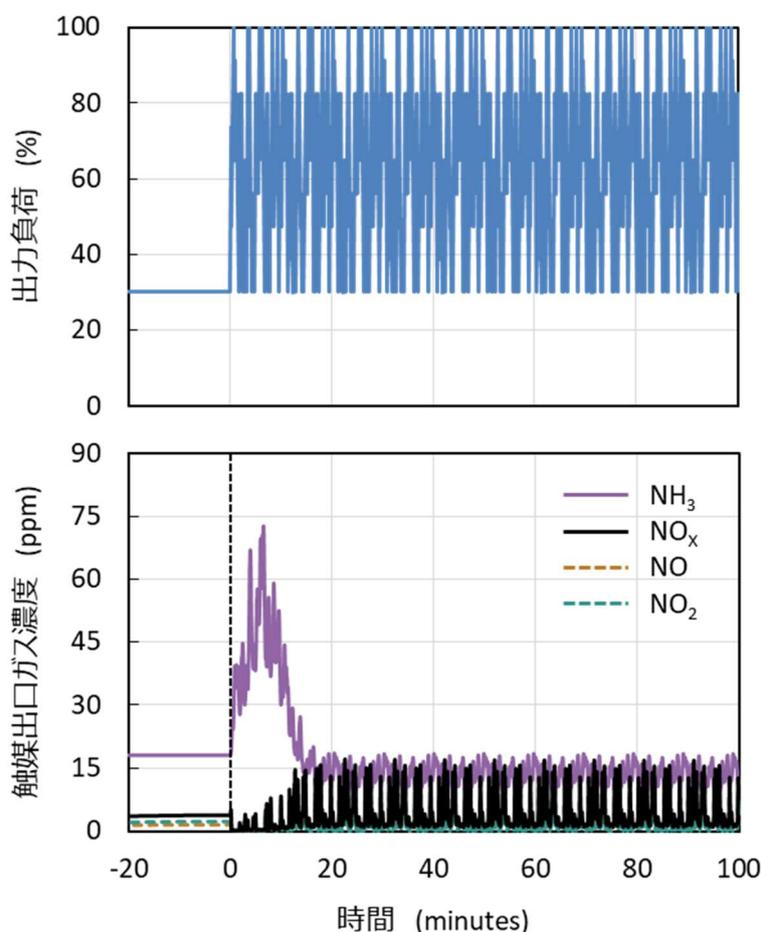


図 7.8 より高速な負荷変動条件とその時の触媒出口ガス組成

反応器入口での NH_3 注入タイミングの変更のみで NO_x 排出量の削減が困難であった負荷変動速度 = $175 \text{ \%}/\text{min}$ の仮想的な運転モードで、軸方向各点の第 1 Damköhler 数を算出した。軸方向各点の第 1 Damköhler 数の時間変化を図 7.9 に示す。同図を図 7.1 と 7.4 に示す「現行」と「将来」での軸方向各点の第 1 Damköhler 数と比較すると、第 1 Damköhler 数は大きくなる傾向にあり、特に反応器入口付近での NH_3 と反応器出口付近での NO_2 では第 1 Damköhler 数が増大し、10 程度となった。

以上の各出力負荷における軸方向各点の第 1 Damköhler 数と NO_x 排出量削減方法の関係から、「反応場提供型」の例である NGCC 用脱硝触媒では第 1 Damköhler 数が大きいほど NH_3 注入時間の変更のみでの NO_x 排出量削減が難しくなる傾向であった。また、軸方向各点の第 1 Damköhler 数が 10 程度となると NH_3 噴射タイミングのみによる NO_x 排出量削減は困難であり、 NH_3 スリップを許容できる範囲で一時的に噴射量を増やす必要がある。

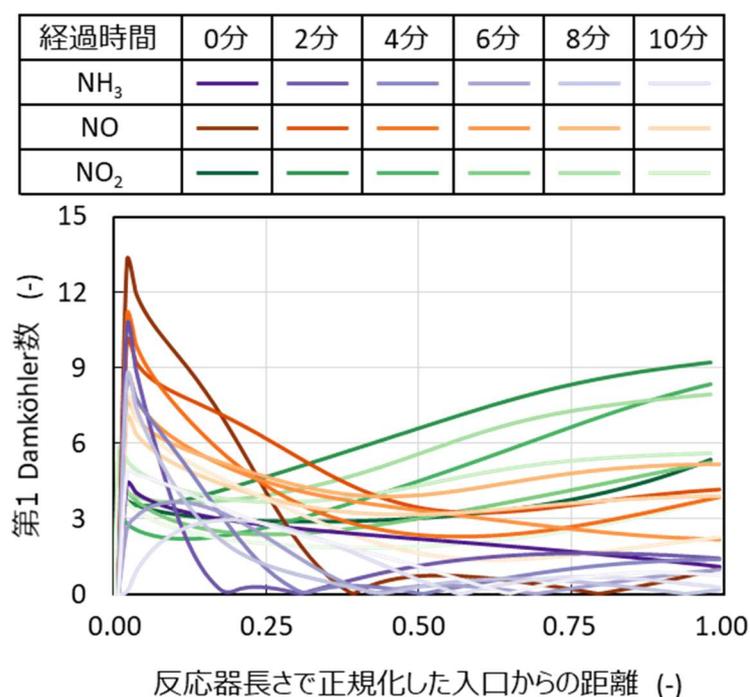


図 7.9 より高速な負荷変動条件における軸方向各点の第 1 Damköhler 数の経時変化

図 7.10 に負荷変動速度 = 175 %/min の仮想的な運転モードでの軸方向各点の第 2 Damköhler 数の経時変化を示す。図 7.3 および 7.6 に示す「現行」と「将来」での軸方向各点の第 2 Damköhler 数と比べると NO と NO₂ の第 2 Damköhler 数の値の範囲はおおよそで一致するものの、NH₃ の変動が大きく、軸方向各点の第 2 Damköhler 数が 10⁻¹ 以下となる範囲が増加する傾向となった。これは、動作雰囲気の変化速度よりも軸方向の NH₃ 吸着量分布の変動速度が遅いことに起因する傾向と考えられ、動作雰囲気の変動速度が分単位よりも高速の場合には吸着反応の過渡応答性が要因となって反応器の性能が低下する。また、動作雰囲気が分単位で変動する発電システム BOP の「反応場提供型」の場合には反応前後で構造変化がなく、多孔質材深さ方向への反応帯の変動もないため、非定常的な動作雰囲気においても多孔質材中の反応速度と物質輸送速度のバランスが変化しないことが明らかとなった。

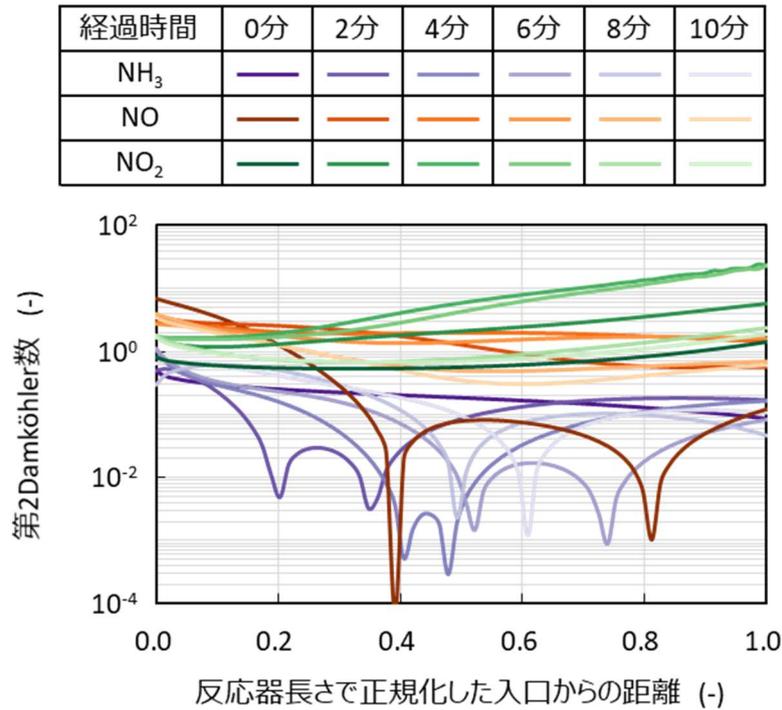


図 7.10 より高速な負荷変動条件における軸方向各点の第 2 Damköhler 数の経時変化

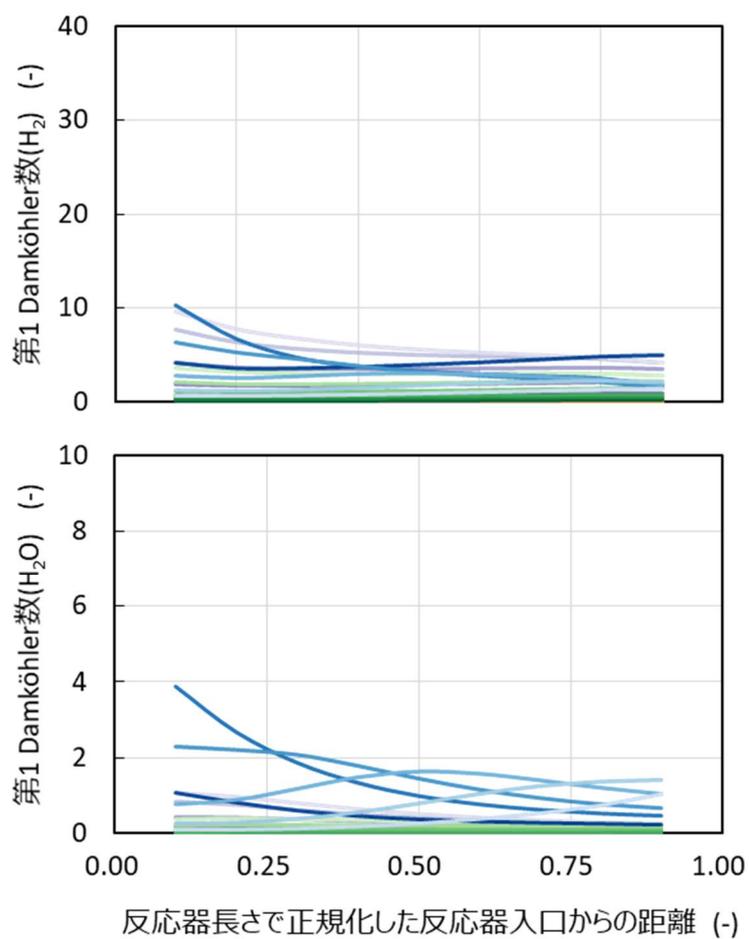
7.2.2 シビアアクシデント時の水素処理システム

「物質供与型」の例である、シビアアクシデント時の水素処理システムでの物質輸送速度と反応速度の関係を軸方向各点の Damköhler 数により整理する。実機条件では反応帯が局所的に形成されており、物質輸送速度よりも反応速度の方が明らかに大きいため、6 章での実機ガス条件について検討する。図 7.11a) ~7.11c) に二重管反応器の実機ガス雰囲気における 233, 267, 300 °C 条件（試験 No. HP-5t~HP-16t）での軸方向各点の第 1 Damköhler 数の経時変化を示す。同図より、Arrhenius 則に従う反応速度の大きい高温条件ほど、軸方向各点の第 1 Damköhler 数は大きくなる傾向にあり、266 °C 以上では時間の経過とともにピークが下流へと移動していき、反応帯が形成されている。ここで、温度に対する充填層反応器での反応挙動について整理すると、6 章より 233 °C では反応場の水素と水蒸気濃度のバランスにより反応速度が決まるため、水蒸気濃度による反応の制御は可能である。一方、266 °C 以上では水蒸気による反応抑制効果が小さくなる傾向にあり、水素濃度に応じて反応速度が決まるため、反応の制御が困難である。以上の充填層反応器での反応挙動と第 1 Damköhler 数の関係から、「反応場提供型」での事例と同様に、第 1 Damköhler 数が小さいほど供給ガスの濃度調整による反応の制御が容易であり、10 付近を閾値として反応の制御が困難となる傾向となった。

第7章 発電システムBOP用非定常反応器の設計方法に関する考察

a)

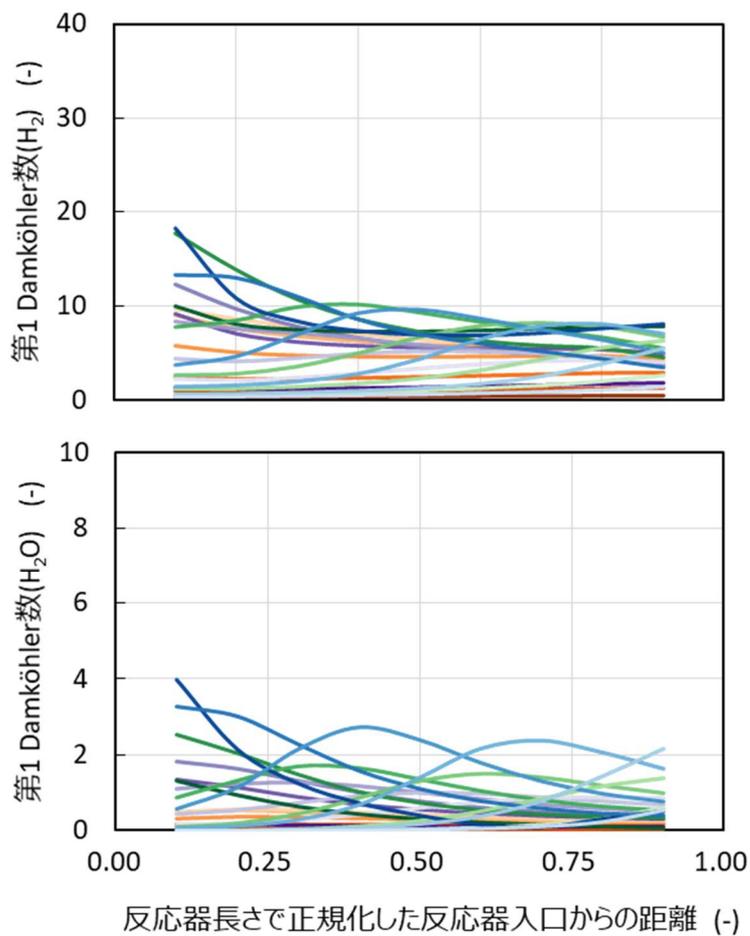
経過時間	2分	4分	6分	8分	10分	12分
HP-5 (H ₂ : 16.9%)						
HP-6 (H ₂ : 28.2%)						
HP-7 (H ₂ : 39.5%)						
HP-8 (H ₂ : 50.8%)						



第7章 発電システムBOP用非定常反応器の設計方法に関する考察

b)

経過時間	2分	4分	6分	8分	10分	12分
HP-9 (H ₂ : 16.9%)						
HP-10 (H ₂ : 28.2%)						
HP-11 (H ₂ : 39.5%)						
HP-12 (H ₂ : 50.8%)						



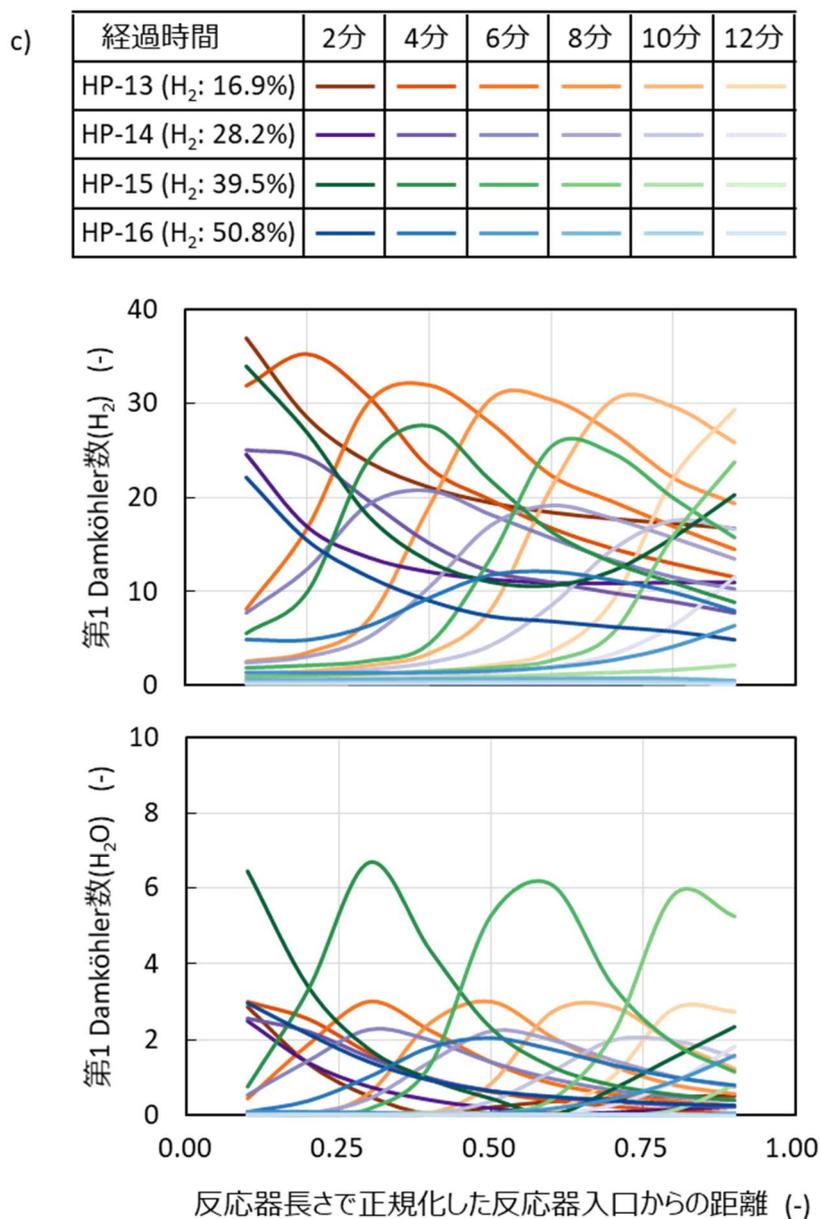


図 7.11 二重管反応器実機ガス試験での a) 233, b) 267, c) 300 °C 条件での軸方向各点の第 1 Damköhler 数の経時変化

図 7.12a) ~7.12c) に二重管反応器実機ガス試験での 233, 267, 300 °C 条件での軸方向各点の第 1 Damköhler 数の平均の経時変化を示す. NGCC 用脱硝触媒での結果と同様に, 反応器内での局所的な分布が緩和されるため, 特に 300 °C 条件で第 1 Damköhler 数のピークと平均の差異が大きい結果となった.

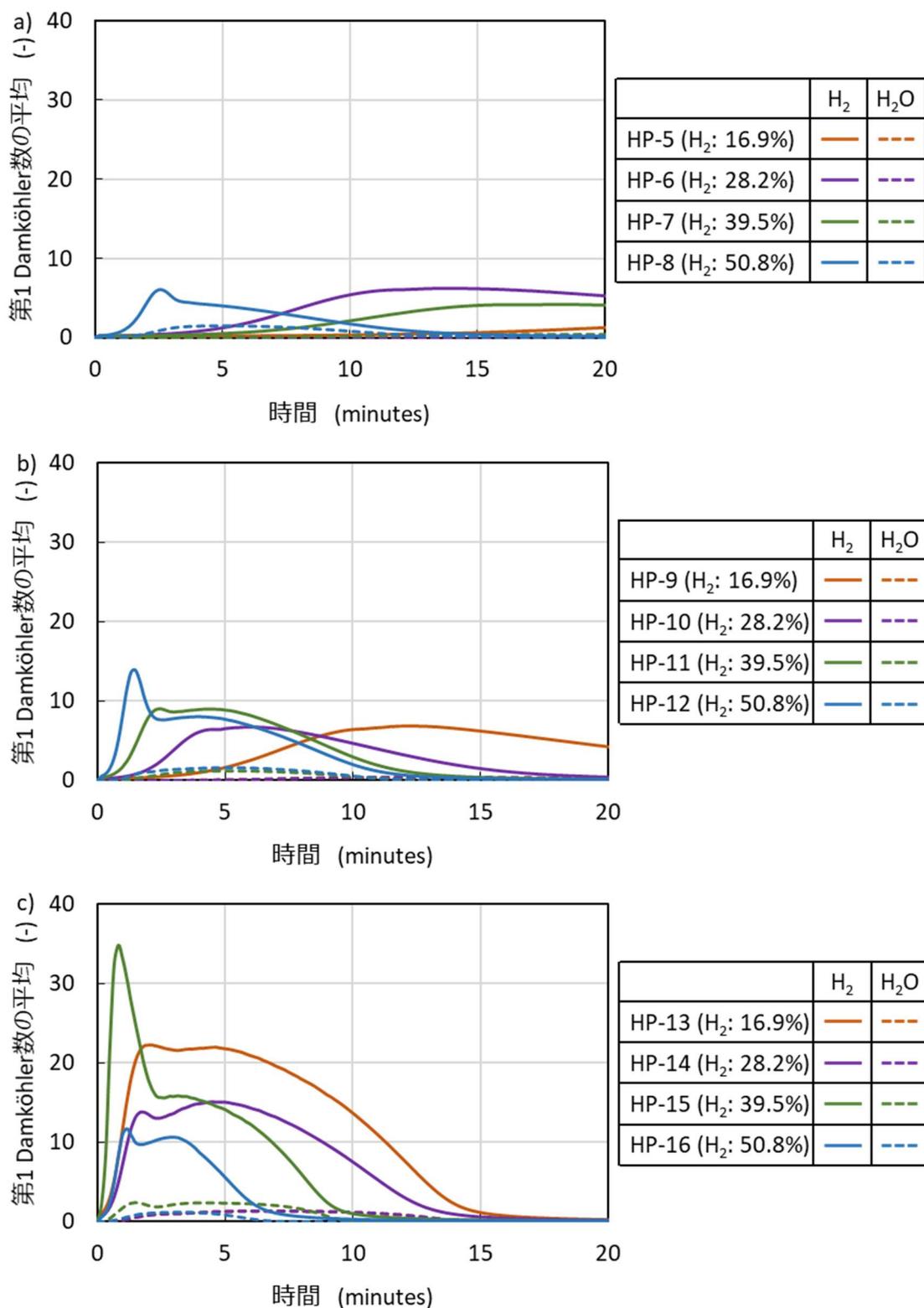
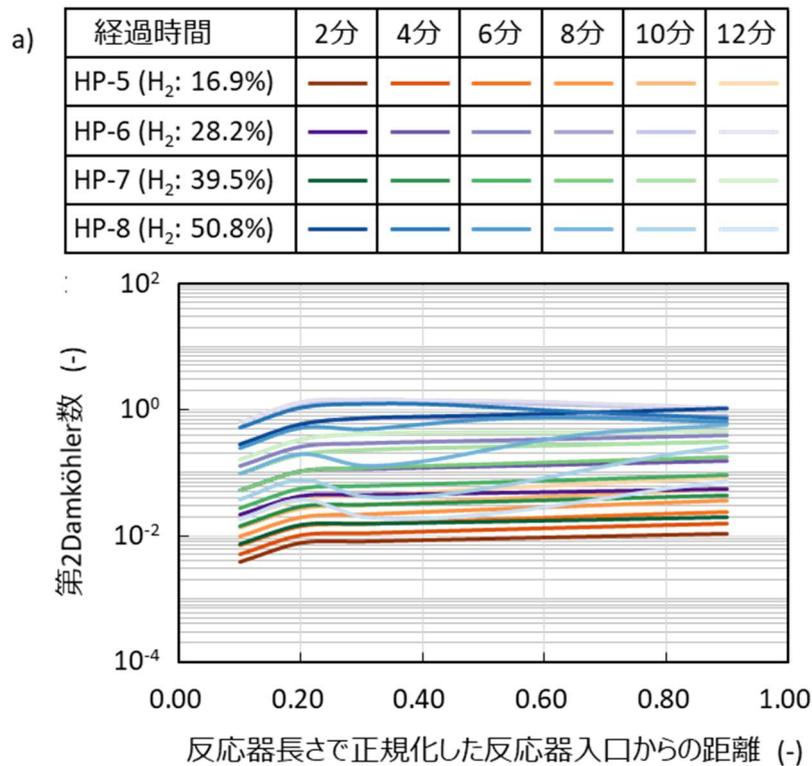


図 7.12 二重管反応器実機ガス試験での a) 233, b) 267, c) 300 °C 条件での軸方向各点の第 1 Damköhler 数の平均の経時変化

第7章 発電システムBOP用非定常反応器の設計方法に関する考察

図 7.13a) ~7.13c) に二重管反応器の実機ガス雰囲気における 233, 267, 300 °C 条件 (試験 No. HP-5t~HP-16t) での軸方向各点の第 2 Damköhler 数の経時変化を示す. 第 2 Damköhler 数の範囲から, 同図より, 試験範囲では反応と物質輸送の混合律速または反応律速であったと考えられる. 反応速度が反応進行度とともに大きくなる誘導期間を除くと, 反応進行度とともに第 2 Damköhler 数は小さくなる傾向となった. これは既反応層の拡大に伴う物質輸送距離の増加に起因した物質輸送抵抗の増加量に対して未反応層の縮小に起因した反応速度の低下量が大きいためである. 軸方向各点での第 2 Damköhler 数の経時変化の傾向から, 「物質供与型」では場の雰囲気によって反応の律速過程が変化する可能性があると考えられる.



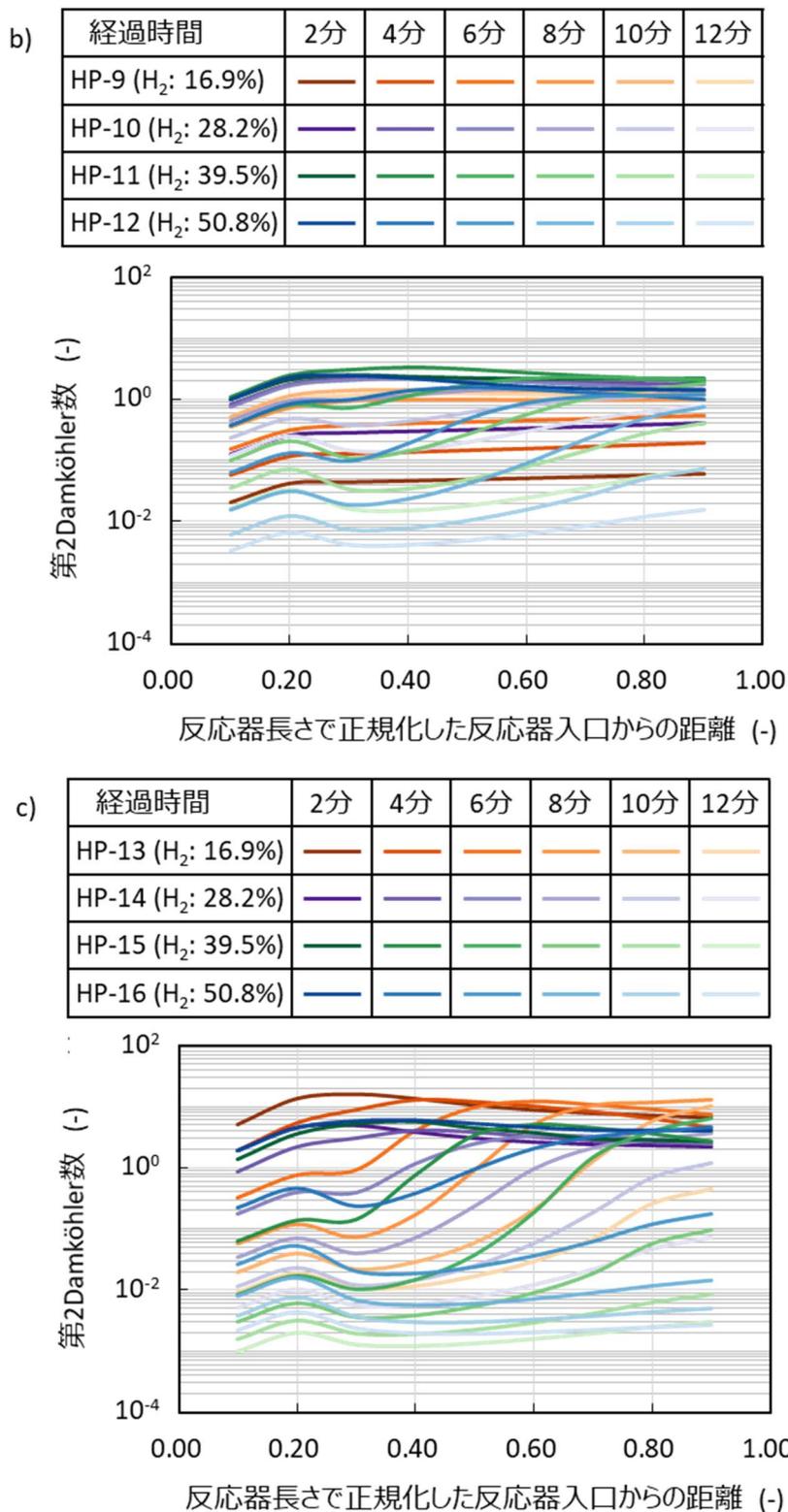


図 7.13 二重管反応器実機ガス試験での a) 233, b) 267, c) 300 °C 条件での軸方向各点の第 2 Damköhler 数の経時変化

図 7.14a) ~7.14c) に 350A 管反応器における反応器水素濃度 10%条件での酸化銅処理材径が 2, 4, 6 mm のときの軸方向各点での第 1 Damköhler 数の経時変化を示す。どの粒子径においても反応帯での第 1 Damköhler 数は 100 を超えており, 上述の閾値(10)よりも大きい。第 6 章では粒子径を変更しても反応器内の温度分布に変動がなく, 反応の制御が困難であった理由は, 酸化銅処理材径を 2 mm から 6 mm に変更したとしても, 反応帯は充填層軸方向長さに対して局所的であり, 軸方向の物質輸送速度と反応速度のバランスに変化を及ぼすほど反応速度の低下がなかったためである。以上の粒子径と反応速度の関係から, 第 1 Damköhler 数を閾値よりも十分大きい範囲で変化させた場合には反応器の反応特性に変化はなく, 反応器内の現象を制御するためには第 1 Damköhler 数が閾値である 10 程度となるまで反応を緩慢にするか, 物質輸送速度を大きくする必要がある。

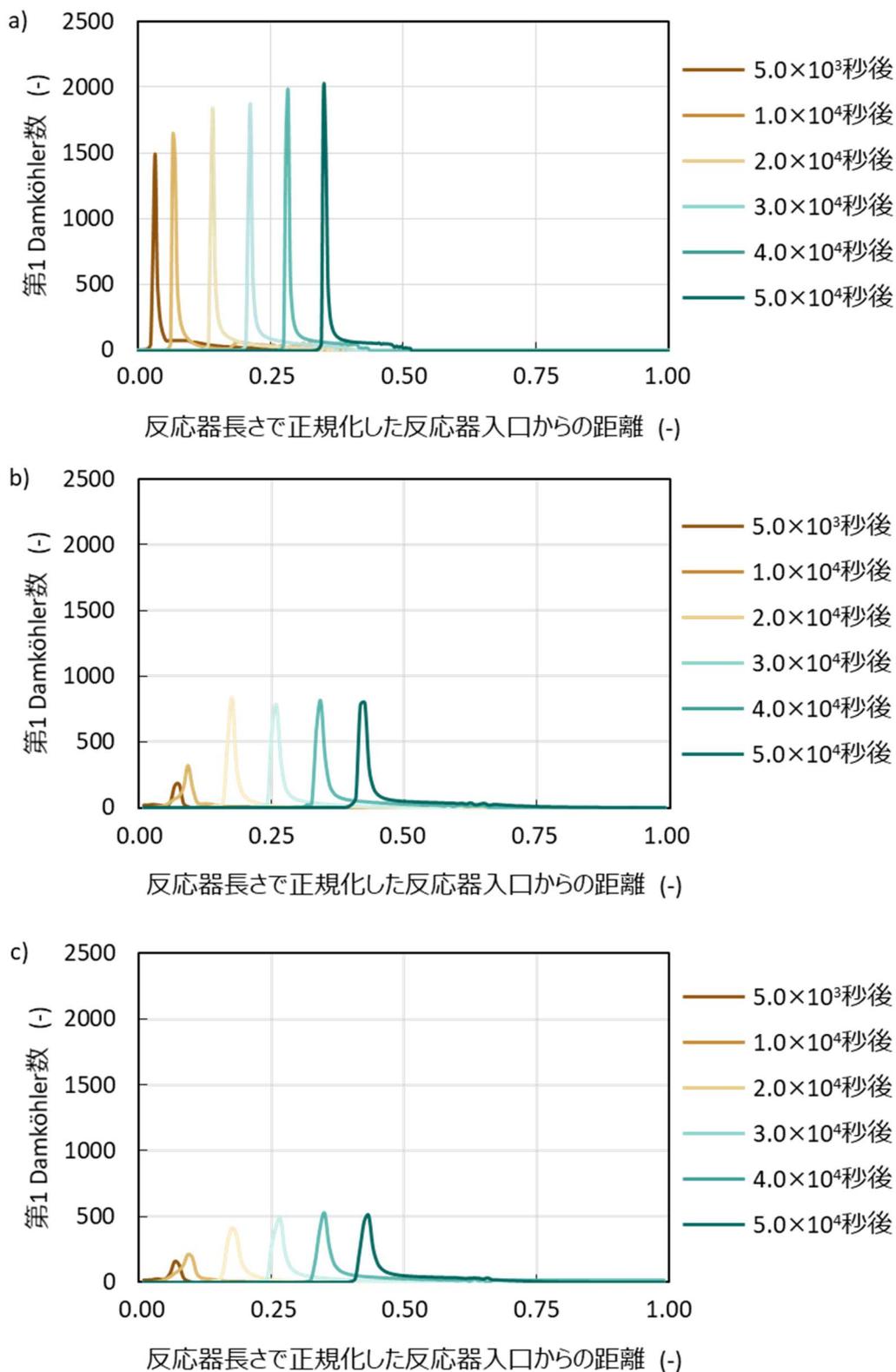


図 7.14 350A 管での反応器水素濃度 10%条件の酸化銅処理材径が a) 2, b) 4, c) 6 mm のときの軸方向各点の第 1 Damköhler 数の経時変化

図 7.15a) ~7.15c) に 350A 管反応器における反応器水素濃度 10%条件での酸化銅処理材径が 2, 4, 6 mm のときの軸方向各点での第 2 Damköhler 数の経時変化を示す. 同図より酸化銅処理材径が大きいほど, 第 2 Damköhler 数が大きくなる傾向にあり, これは物質輸送距離が大きくなることに起因する変化である. また, 実機では酸化銅処理材径に関わらず, 反応熱による温度上昇に伴って反応器内の温度が高温となる 2.0×10^4 秒後以降では反応速度が加速されるため, 軸方向各点の第 2 Damköhler 数のピークが 10 を超えて拡散律速となった. 図 7.15b) および 7.51c) の軸方向各点の第 2 Damköhler 数の各ピークの右側の傾き ($\partial Da_{II} / \partial z$) の比較的小さな部分は誘導期間である. 誘導期間では反応速度が比較的遅いうえに還元率が低く, 物質輸送距離も短いため拡散律速とはなり得ない. 以上の還元率と第 2 Damköhler 数の関係から, 実機においても反応進行度とともに, 多孔質材中の反応速度と物質輸送速度のバランスは変化する.

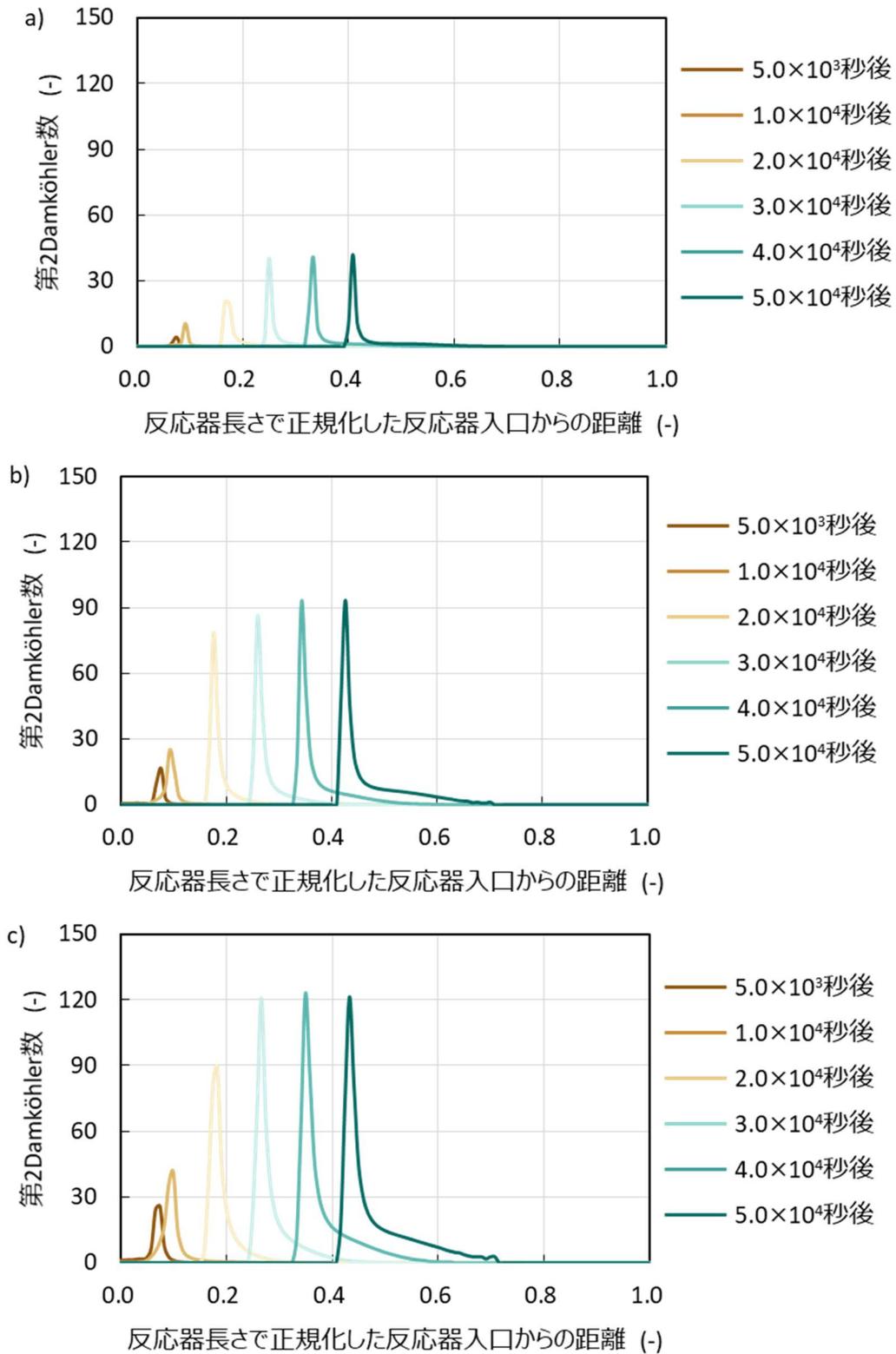


図 7.15 350A 管での反応器水素濃度 10%条件の酸化銅処理材径が a) 2, b) 4, c) 6 mm のときの軸方向各点の第 2 Damköhler 数の経時変化

7.2.3 Damköhler 数と反応制御

「反応場提供型」の事例である NGCC 用脱硝触媒と「物質供与型」の事例であるシビアアクシデント時の水素処理システムにおける軸方向各点での第 1 Damköhler 数と反応器入口ガス組成の調整による反応制御の容易さについて整理する。一般に、Damköhler 数は反応器を設計する上で基本的な指針となり、転換率等の反応器の性能の指標との関係により整理されることが多く、^[3-7]反応器の動作雰囲気为非定常的に変化する反応器での反応制御と Damköhler の関係を整理した例は少ない。軸方向各点の第 1 Damköhler 数と反応器入口ガス組成の調整による反応制御の容易さを図 7.16 にまとめた。「反応場提供型」と「物質供与型」共に、軸方向各点の第 1 Damköhler 数が十分小さい場合には ($Da_{10} < 5$) 反応器入口ガス濃度の調整による反応の制御が容易であった。一方、軸方向各点の第 1 Damköhler 数が 10 を超えると、反応器入口ガス濃度の調整のみでは反応の制御が困難となり、反応器単独で制御する必要がある場合には設計を見直す必要がある。反応器自体の設計を変更しない場合には「反応場供給型」の例である NGCC 用脱硝触媒の例にあるように、アンモニアスリップ量の増加を許容して、注入する NH_3 の量を増大させるか、「物質供与型」の例であるシビアアクシデント時の水素処理システムのように、安全に運用可能な範囲での運用に留める必要がある。軸方向各点の第 1 Damköhler 数が上記の中間 ($5 \leq Da_{10} \leq 10$) では制御方法に工夫が必要であるものの、反応器入口のガス組成の調整により、反応器内の現象の制御が可能である。上記の軸方向各点の第 1 Damköhler 数と反応器入口ガス組成の調整による反応制御の容易さの関係から、反応の制御が可能となる条件として、反応器内で局所的な反応帯が形成されていないことが挙げられ、供給される化学種の変化速度に対して反応速度が過大ではないことが条件となる。そのため、分単位で反応器の動作雰囲気が変動する発電システム BOP では、変動速度と反応の律速過程である多孔質表面への吸着反応の反応速度が同程度の場合には、反応の制御が可能となる。以上の理由より、発電システム BOP の設計において、軸方向各点の第 1 Damköhler 数は運転方法の決定の指針なり、閾値 ($Da_{10} = 10$) を基準として反応器の運転方法を検討可能である。

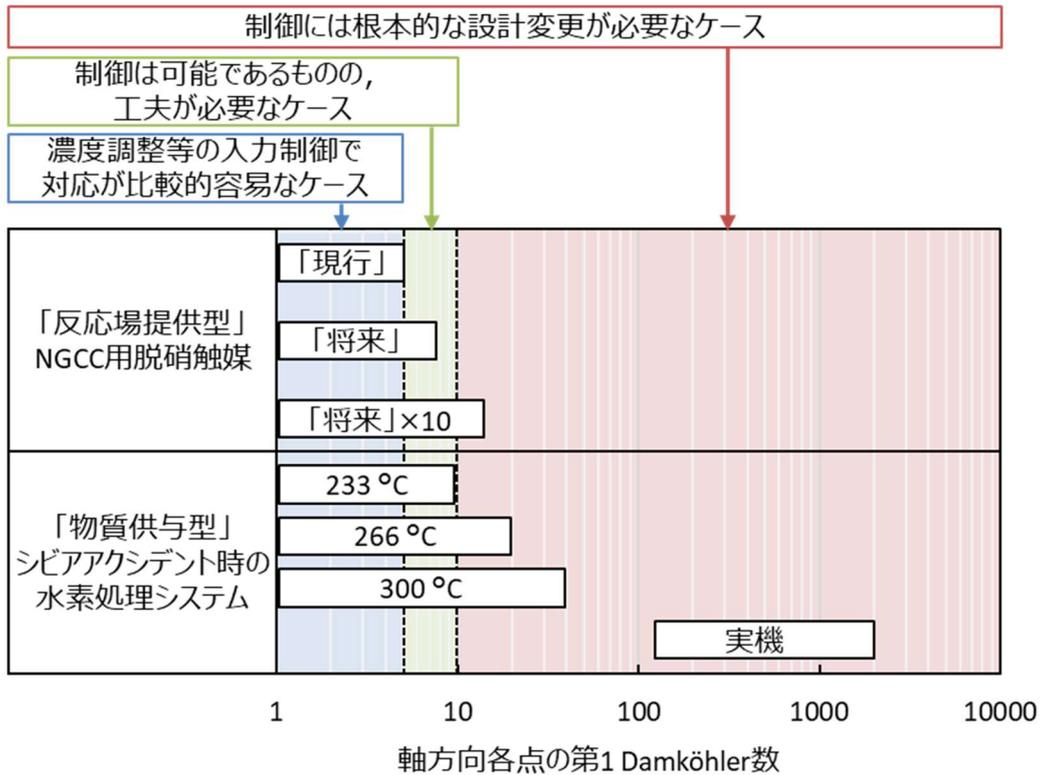


図 7.16 軸方向各点の第 1 Damköhler 数と反応の容易さの階層

7.3 非定常条件で動作する BOP の設計手法の要諦

7.3.1 天然ガス焼きコンバインドサイクル用脱硝触媒

3 章～4 章で述べてきた通り，発電システム BOP において，反応の前後で構造変化のない「反応場提供型」の例である NGCC 用脱硝触媒の設計のフローを図 7.17 にまとめる．NGCC 用脱硝触媒は既に多くの NGCC で実装されており，技術的にも十分確立されているため，本研究の実用設計にあたっては，ステップ②の反応器のモデル化から設計を始めた．各ステップでの要諦を下記にまとめる．

ステップ② 反応器のモデル化：

ハニカム形状脱硝触媒の幾何学形状を単純化して扱うべく，熱・物質輸送の支配的要因を 3 次元での計算モデルにより明らかにした．ハニカム形状触媒での熱・物質輸送はチャンネル内でのガス主流方向への物資輸送と多孔質材のガス主流法線方向への物質輸送が支配的であり，全てのチャンネルでは同一の現象が生じると仮定して，1 本のチャンネルについてガス主流方向と法線方向に 2 次元にてモデル化した．

ステップ③ Γ の取得

数理モデルの構築にあたり，多孔質材での熱伝導率と拡散係数を取得する必要があった．熱伝導率は文献より値を取得し，拡散係数は水銀圧入法によって測定した多孔質材の構造より求めた．また，「反応場提供型」では反応前後で構造が変化しないため，バ

ージンのサンプルを用いて取得した。

ステップ④ 反応器内の反応のモデル化：

「反応場提供型」反応前後で構造が変化しないため、多孔質材での物質輸送は不変として扱える。ガス流通型反応器の反応器出口ガス濃度の推移より、反応速度の定量的な測定が可能である。パラメータとなる1種類の化学種に対し、基本的には単一の反応が生じるように反応器への供給ガス種を設定すればよい。一方、複数の反応が連動して生じる場合には、複数条件の結果を連立させて解を求める必要があり、反応メカニズムに即した試験条件の設定が必要となる。また、多孔質材表面への還元種の吸着と多孔質材表面の化学的状態の一方または双方が全ての反応に関係しており、反応のモデル化にはこれらを精緻に定量する必要があった。

ステップ⑤ 応答予測モデルの構築：

決定した反応速度式を組み込んだ応答予測モデルの妥当性を実機模擬ガス条件で検証し、実用設計を実施するのに十分な精度を有することを確認した。

ステップ⑥ 非定常状態での挙動解析：

各出力負荷での定常状態において、必要要件 (NO_x 排出基準) を満たす運転条件 (NH_3 噴射量) を応答予測モデルにより探索し、その運転条件を発電システム BOP 特有の分単位で反応器へ供給されるガスの組成や温度が変動する仮想的な運転モードに適用したところ負荷変動条件下では反応器の性能が低下する結果が得られた。仮想的な運転モードの特徴を抽出可能とし、出力負荷を単調増加・減少させた条件での負荷変動解析の結果から、反応器の性能低下の原因はアスペクト比の大きな反応器における軸方向での吸着反応の過渡応答性であった。そのため、比表面積の拡大による反応器の性能向上は困難であり、性能低下抑制のためには吸着の過渡的な応答の緩和が必要であることが明らかとなった。

ステップ⑦ 幾何学形状・運転方法の決定：

定格条件において、 NO_x 排出量を削減する場合には触媒の長さやピッチ等を変更し、比表面積を増大させる方法が一般的である。しかしながら、非定常条件下での性能低下の原因は軸方向のアムモニア吸着量分布に端を発する反応の過渡応答性依存であって、幾何学形状の変更は有効ではない。 NH_3 吸着反応の過渡的な応答を緩和する方法として、 NH_3 噴射量を出力負荷が変動する前に変更する先制的な NH_3 噴射制御について検討した。仮想的な運転モードの特徴を抽出可能な負荷負荷を単調増加・減少させた条件での検証の結果から、先制的な NH_3 噴射制御により NH_3 吸着量の軸方向の分布がより短時間で出力負荷変動後の定常状態に近づき、 NO_x 排出量抑制に効果があることを確認した。同制御方法を仮想的な運転モードに適用したところ、 NO_x 排出量が基準値以下となり、発電システム BOP 特有の変動条件下において、反応器の性能低下を抑制可能であった。

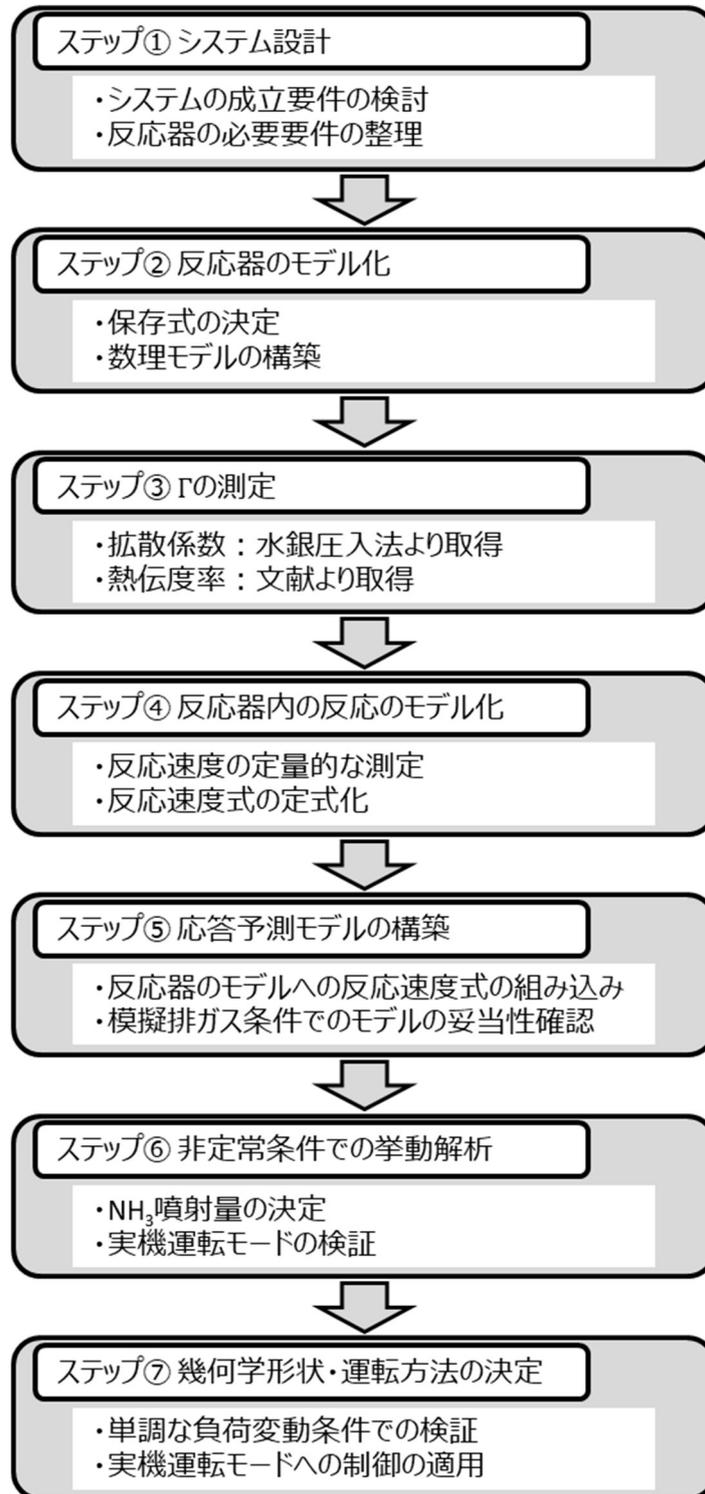


図 7.17 NGCC 用脱硝触媒設計の流れ

7.3.2 シビアアクシデント時の水素処理システム

5章～6章で述べてきた通り，発電システム BOP において，反応の前後で多孔質材の構造が変化する「物質供与型」の例である，シビアアクシデント時の水素処理システムの設計のフローを図 7.18 にまとめる．シビアアクシデント時の水素処理システムの①概念設計・システム設計については既往研究を参考にしたため，本件論文では②反応のモデル化より実施した．各ステップでの要諦を下記にまとめる．

ステップ② 反応器のモデル化：

「物質供与型」では反応の前後で多孔質材の構造が変化するため，多孔質材内での物質輸送速度も反応進行度とともに変化する．多孔質材での見かけの反応速度は表面での反応速度と物質輸送速度のバランスにより決まるため，多孔質材内での物質輸送速度の変化をモデルに組み込む必要がある．充填層内の複雑な 3 次元の幾何学的形状を数理モデルに組み込むことは困難であるため，充填層の軸対象の円筒座標系において，各コントロールボリューム内に酸化銅処理材が均一に充填されていると仮定し，サブグリッドスケールとして多孔質材内の物質輸送を考慮する数理モデルを構築した．

ステップ③ Γ の取得

数理モデルを構築するにあたり，粘性係数，熱伝導率および拡散係数を取得する必要がある．熱伝導率および拡散係数は実験により取得した．「物質供与型」では反応前後で多孔質材の構造と組成が変化するため，熱伝導率および拡散係数は反応前後で 2 種類のサンプルを用意し，測定した．

ステップ④ 反応器内の反応のモデル化：

「物質供与型」の見かけの反応速度は多孔質材での物質輸送速度と表面での反応速度のバランスにより決まり，双方の速度は反応進行度とともに非定常的に変化するため，それぞれの速度を実験により取得する必要がある．本論文では気相の化学種の変化と多孔質材の化学組成および構造の変化を測定可能な 2 種類の反応器により反応速度を測定した．試験条件は，「反応場提供型」と同様にパラメータとなる化学種に対して，単一の反応が生じるように設定する必要がある．反応が逐次的に生じる場合には連立して解を求める必要がある．また，多孔質材の構造変化は反応の起点となる気相の化学種の吸着反応に関係しており，精緻に定量する必要がある．

ステップ⑤ 応答予測モデルの構築：

決定した反応速度式を組み込んだ応答予測モデルの妥当性を実機模擬ガスで試験の結果と比較し，実用設計を実施するのに十分な精度であるかを確認した．また，実機が試験装置に対して大きいため，スケールアップによる数値計算と試験の差異をベンチスケール試験装置との比較により確認し，実機スケールにおいても十分な精度であることを検証した．

ステップ⑥ 非定常条件での挙動解析：

充填層反応器内では，水素酸化反応の反応熱 ($\Delta H = -93 \text{ kJ/mol}$) によって反応が加

速される現象が非定常的に進行するため、熱暴走と水素の自己着火を避けて運用する必要がある。そのため、応答予測モデルを用いて、熱暴走と水素の自己着火を避けながら水素の処理が可能な範囲を探索した。探索の結果から、反応器が最も高温となり得る多管式反応器軸中心付近の反応管では反応器入口水素濃度を 12%以下にする必要があり、反応器に流通可能な水素濃度がシビアアクシデント時に格納容器で想定される水素濃度よりも低いため、想定されているシステムのみでの水素処理は困難であった。

ステップ⑦ 幾何学形状・運転方法の決定：

シビアアクシデント時に想定される水素濃度よりも反応器に供給可能な水素濃度が低いため、システムの変更（反応器入口ガスの希釈）による安定的な水素処理方法について検討した。Mark-II 型の原子力発電所を対象とした検討の結果、反応器出口ガスの窒素と水蒸気の混合ガスを反応器入口へ再循環させることで安定的に水素処理が可能であった。

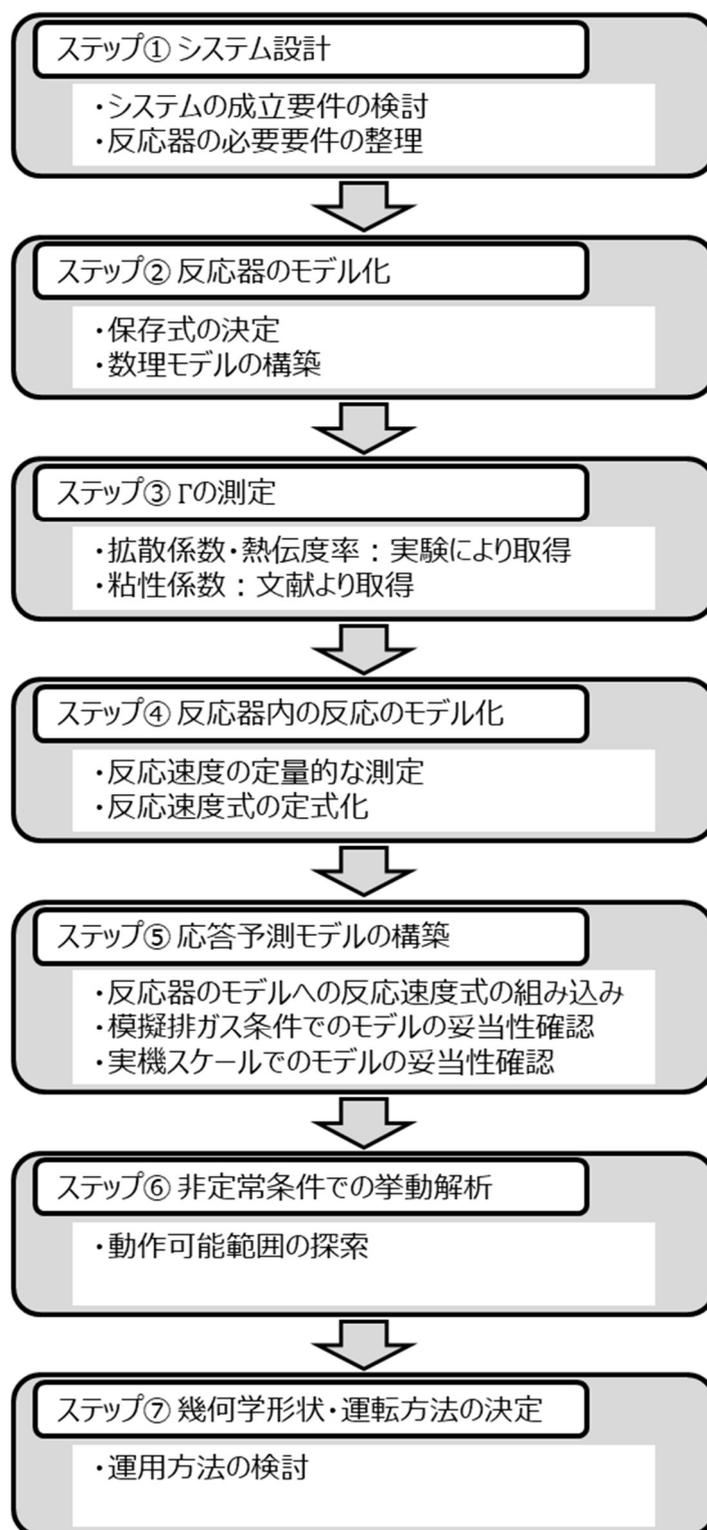


図 7.18 シビアアクシデント時の水素処理システム設計の流れ

7.3.3 非定常条件下で動作する反応器の設計方法

反応の前後で多孔質材の構造変化の有無の観点で、「反応場提供型」と「物質供与型」の二例の実用設計を通じて得られた発電システム BOP の設計フローを図 7.19 にまとめた。本論文で、実施したステップ②からステップ⑦の要諦を下記にまとめる。

ステップ② 反応器のモデル化：

「反応場提供型」と「物質供与型」共に反応器の幾何学形状を単純化して扱うことが望ましく、熱・物質輸送の支配的要因を明らかにした上で、反応器をモデル化する必要がある。特に、多孔質材内の物質輸送速度は見かけの反応速度に対して感度が高く、この影響を組み込む必要がある。「反応場提供型」では反応前後で物質輸送速度が不変であり、「物質供与型」では反応前後で構造が変化するため、反応進行度とともに変化する物質輸送速度の変化をモデルに組み込む必要がある。

ステップ③ Γ の取得

実験により取得が必要な場合、「反応場提供型」では多孔質材の組成と構造が不変のため、一つの試料を測定すれば良いものの、「物質供与型」では多孔質材の組成と構造が変化するため、少なくとも反応前後で2種類の試料を用意して測定する必要がある。

ステップ④ 反応器内の反応のモデル化：

多孔質材表面での反応は複雑であり、実現象に即した素反応ベースの反応スキームによる整理が必要である。反応のモデル化には実験による反応速度の定量的な測定が必要となり、パラメータとなる1種類の化学種濃度に対して、単一の反応のみが関係するような条件の設定が基本である。また、複数の反応が連動して生じる場合には複数を連立させて解を求める必要がある。「反応場提供型」の反応では多孔質体の構造は不変として扱え、反応器出口ガスの推移のみから反応のモデル化が可能である。一方、「物質供与型」では反応前後での構造変化が見かけの反応速度へ及ぼす影響を評価した上で、反応器出口ガスの推移と多孔質材の組成の変化から反応をモデル化しなければならない。

ステップ⑤ 応答予測モデルの構築：

分単位で動作条件が変動する発電システム BOP の反応器において、多孔質材表面での吸着反応や化学的状態に起因する反応の過渡的な応答性は重要な指標の一つである。応答予測モデルの構築にあたっては、発電システム BOP 特有の非定常的な条件下での模擬精度が十分なことに加えて、過渡的な応答の支配的要因である多孔質材表面での被反応物の吸着量や化学的状態のモデル化が重要である。多孔質材表面での被反応物の吸着量や化学的状態の状態に実現象との乖離がある場合には、特定の運転モード下で実現象と異なる反応特性を示すため、問題となる。その場合には仮定した反応メカニズムが実現象と乖離していることに他ならず、ステップ③に戻り、追加的な検証と反応機構の修正が必要となる。

ステップ⑥ 非定常条件下での挙動解析：

構築した応答予測モデルを用いた数値実験により発電システム BOP 特有の分単位で

動作雰囲気変動する条件での反応器の反応特性を取得し、律速過程と運転可能な範囲を明らかにする必要がある。「反応場提供型」と「物質供与型」の反応では共に、多孔質材表面への化学種の吸着反応が反応の起点となるため、吸着反応に着目した負荷変動解析により、律速過程や運転可能範囲の探索が必要である。

ステップ⑦ 幾何学形状・運転方法の決定：

律速過程および運転可能範囲を基に、反応器を設計する。本章での軸方向各点の第1 Damköhler 数についての検討から、分単位で動作雰囲気が変動する発電システム BOP においては、軸方向各点の第1 Damköhler 数より反応器設計の指針の決定が可能である。軸方向各点の第1 Damköhler 数が小さい ($Da_{lo} \leq 10$) の場合には反応器入口のガス組成の調整により、反応器内の現象を制御できる可能性があるため、律速過程の緩和が可能となる制御方法や反応器の幾何学形状について検討する。一方、軸方向各点の第1 Damköhler 数が大きい ($Da_{lo} > 10$) 場合には、反応器内の反応器入口のガス組成の調整のみでは反応器内の現象を制御できないため、反応器の設計を大幅に見直すか、ステップ⑤より求めた運転可能範囲内で運用できるようにシステムを変更する必要がある。

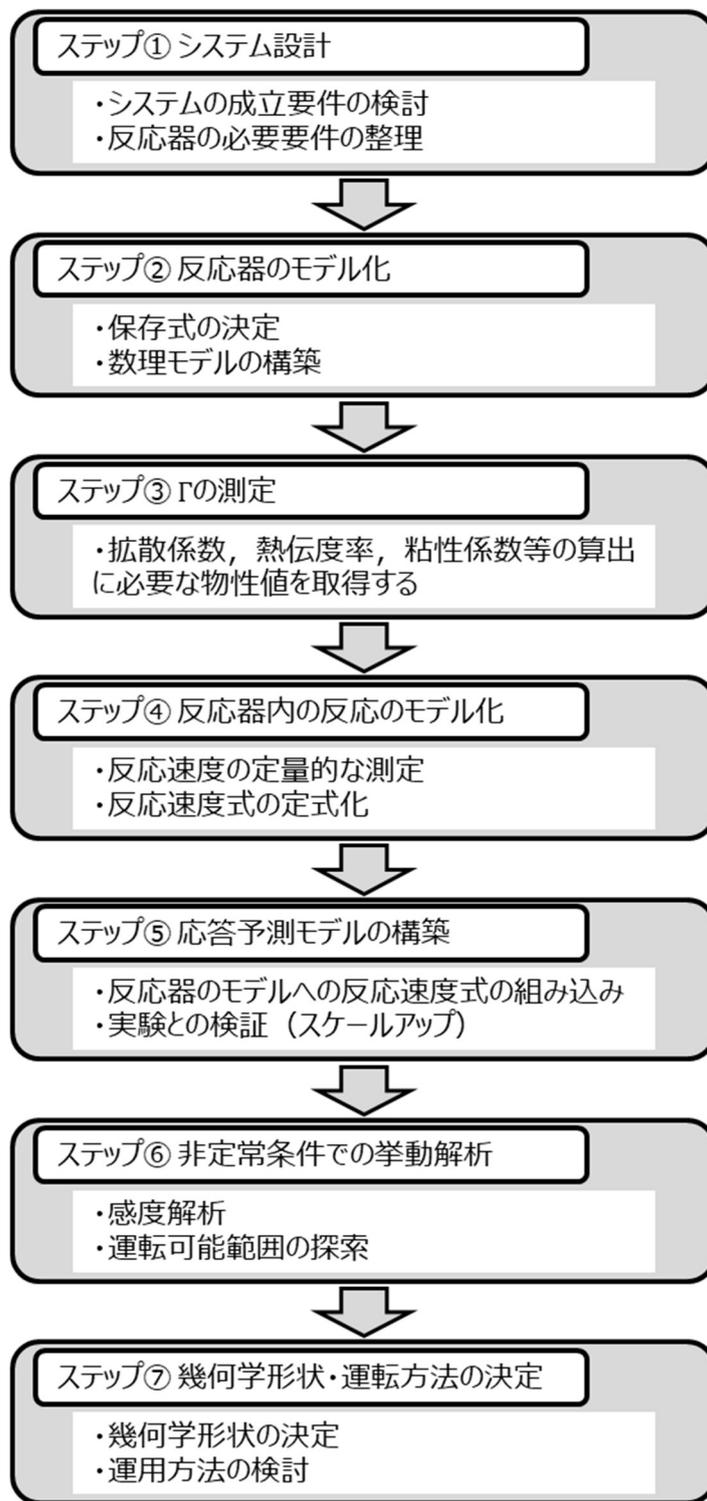


図 7.19 非定常条件下で動作する反応器設計の流れ

7.4 多孔質材の構造変化による見かけの反応速度の変化

「反応場提供型」と「物質供与型」の反応器設計の根幹となる多孔質材での見かけの反応速度は物質輸送速度と表面での反応速度のバランスにより決まるため、多孔質材の構造変化が物質輸送速度と表面での反応速度に対して与える影響を整理した。図 7.20 に反応器内の現象の模式図を示す。多孔質材を用いた発電システム BOP 反応器は、対流・拡散により被輸送物理量の時空間的な分布が記述可能な気相と、拡散と表面での反応により被輸送物理量の時空間的な分布が記述可能な多孔質層の間の熱・物質のやり取りに単純化できる。発電システム BOP で反応器の性能の指標となる対象化学種の処理量や転換率等は反応器出口ガス組成から求められ、出口ガス組成は気相と多孔質層内での物質輸送と反応の帰結として得られる。本論文で対象とした「反応場提供型」と「物質供与型」においては、多孔質層での現象を精緻にモデル化し、反応器の運転方法を決定した。その結果、「反応場提供型」と「物質供与型」の双方において、多孔質材の見かけの反応速度は反応速度と物質輸送速度の重ね合わせにより、モデル化が可能であった。多孔質材の構造を決定づける無次元量および物理量として空隙率 (ϵ)、屈曲度 (τ)、細孔径 (d)、比表面積 (S_g) が挙げられ、空隙率、屈曲度、細孔径は多孔質中の物質輸送速度に影響し、比表面積は表面での反応速度に影響する。空隙率、屈曲度、細孔径は多孔質層での物質輸送速度を決定づける有効拡散係数に組み込む必要があり、比表面積は反応前の状態を基準として、反応速度式に活性点の濃度補正項として組み込む必要がある。「反応場提供型」では反応前後で構造変化がないため、構造変化に起因する物質輸送速度と表面での反応速度の変化はなく、空隙率、屈曲度、細孔径、比表面積を一定とみなせる。一方、「物質供与型」では空隙率、屈曲度、細孔径、比表面積を反応進行度に応じて変化させる必要がある。

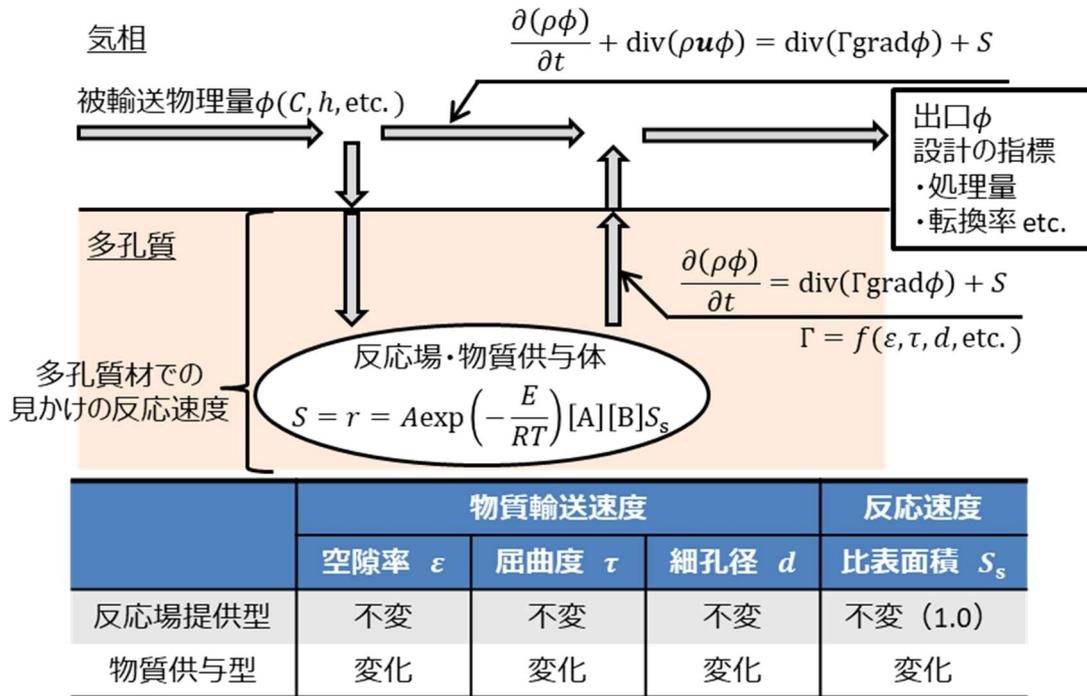


図 7.20 反応器内の現象の整理

上記での「反応場提供型」と「物質供与型」での軸方向各点の第2 Damköhler 数の傾向から多孔質材での物質輸送速度と表面での反応速度の変化を踏まえ、非定常的な雰囲気での見かけの反応速度の変化について整理する。「反応場提供型」と「物質供与型」における、多孔質材深さ方向の反応と物質輸送について図 7.21 にまとめた。「反応場提供型」の反応場は被吸着物質の吸着箇所であるため、被吸着物質の吸着量分布で物質輸送と反応の関係を整理できる。多孔質材内において、吸着量の変化は成形体表面に近いほど鋭敏であり、物質輸送速度の影響をより強く受ける多孔質材内部（バルク）では変化量が小さく、過渡的な応答となる。雰囲気温度や濃度によって変動はあるものの、被吸着物質の多孔質材深さ方向への被反応物質の輸送距離は一樣である。よって、「反応場提供型」においては非定常的な動作雰囲気においても多孔質材内における律速過程は変化しない。一方、「物質供与型」で反応律速とならない場合には、成形体表面から順に反応が進行し、時間の経過とともに反応帯がバルクへと移動する。そのため、多孔質材深さ方向への被反応物質の輸送距離が長くなり、見かけの反応速度も時間の経過とともに小さくなる。よって、「物質供与型」では、多孔質材内で見かけの反応速度を決定づける物質輸送速度と反応速度が反応進行度とともに変化することに加え、被反応物質の輸送距離も変化し、多孔質材内での律速過程が変化する可能性がある。設計において、熱暴走等のリスクを回避しつつ必要要件を満たすためには、反応速度の大きい成形体表面での見かけの反応速度とバルクでの見かけの反応速度の双方を考慮する必要がある。

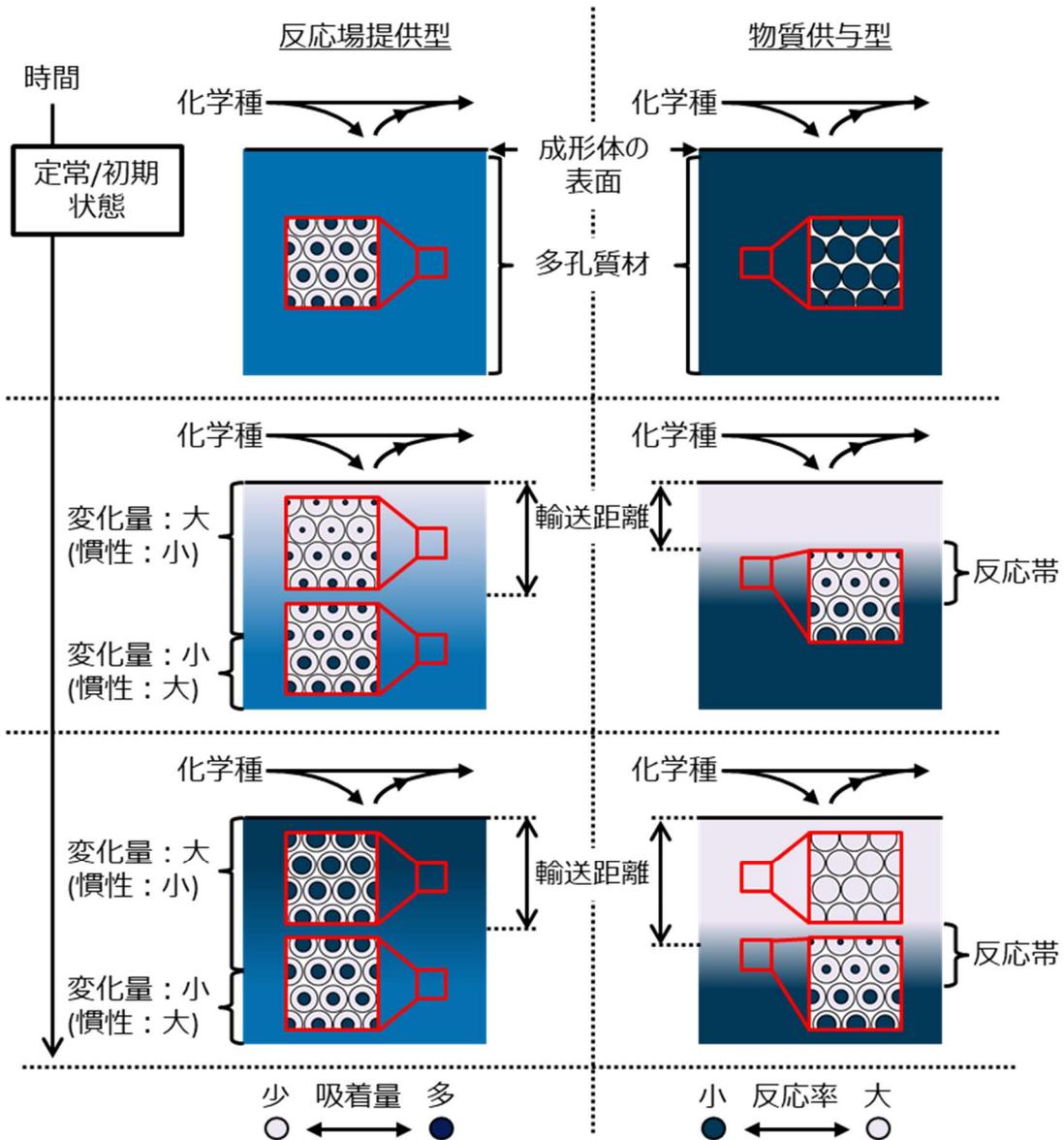


図 7.21 多孔質材深さ方向での反応と被反応物質の輸送距離の経時変化

7.4 まとめ

本章では、3章～6章での「反応場提供型」と「物質供与型」の設計についての実例から、分単位で動作雰囲気変動する発電システム BOP の設計方法を整理した。その結果、次のことが明らかとなった。

- ① 「反応場提供型」と「物質供与型」の設計事例から反応器設計のフローを7つのステップに分け、ステップごとの要諦をまとめた。
- ② 「反応場提供型」と「物質供与型」での多孔質材での見かけの反応速度は物質輸送速度と表面での反応速度の重ね合わせにより、モデル化が可能である。
- ③ 「反応場提供型」では反応の律速過程が不変であり、設計にあたっては被吸着物質

の吸着量分布に着目すべきである。

- ④ 「物質供与型」では反応進行度とともに、物質輸送速度と表面での反応速度の両方が変化し、被反応物質の輸送距離も変化するため、反応中に律速過程が変化する可能性があり、表面とバルクでの反応速度に着目した設計が必要となる。
- ⑤ 反応器入口ガス組成の調整による反応器内の現象の制御の可否は軸方向各点の第1 Damköhler 数で整理でき、第1 Damköhler 数が小さいほど、制御が容易で、10 以上となると反応器入口ガス組成の調整のみでの制御は困難となる。

7章の主な記号

C^0	反応器入口ガス濃度[mol/m ³]
C^1	反応器出口ガス濃度[mol/m ³]
C_{l0}	微少体積中のガス濃度[mol/m ³]
\bar{C}_{l0}	反応器中の対数平均濃度[mol/m ³]
$C_{surf,i}$	多孔質材表面の化学種 i のモル濃度[mol/m ³]
d	多孔質材深さ方向の物質輸送距離[m]
Da	Damköhler 数[-]
Da_{l0}	軸方向各点の第1 Damköhler 数[-]
\overline{Da}_{l0}	軸方向各点の第1 Damköhler 数の平均値[-]
Da_{II}	軸方向各点の第2 Damköhler 数[-]
$D_{eff,i}$	$C_{surf,i}$ 雰囲気での多孔質中の有効拡散係数[m ² /s]
L	反応器軸方向の長さ[m]
R^0	反応器入口ガス濃度より求められる反応速度[mol/(m ³ ·s)]
R_{l0}	微少体積中の反応速度[mol/(m ³ ·s)]
\bar{R}_{l0}	対数平均濃度より求められる反応速度[mol/(m ³ ·s)]
R_{po}	多孔質材深さ方向の反応速度の平均[mol/(m ³ ·s)]
\bar{u}_{l0}	反応器内の平均空塔速度[m/s]
u_{l0}	微少体積内の空塔速度[m/s]
τ_r	反応の特性時間[1/s]
τ_t	物質輸送の特性時間[1/s]

7.5 参考文献

- [1] Otálvaro-Marín, H. L. and Machuca-Martínez, F., Sizing of reactors by charts of Damköhler's number for solutions of dimensionless design equations, Heliyon, Vol.6, Issue 11 (2020), Paper No. e05386.
- [2] Ahmed, I. I. and Gupta, A. K., Particle size, porosity and temperature effects on char conversion, Applied Energy, Vol.88, Issue 12 (2011), pp.4667–4677.

- [3] Wang, C. and Zhu, J., Developments in the understanding of gas–solid contact efficiency in the circulating fluidized bed riser reactor: A review, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol.24, Issue 1 (2016), pp.53–62.
- [4] Aoki, N., Sato, A., Sasaki, H., Litwinowicz, A.-A., Seong, G., Aida, T., Hojo, D., Takami, S., and Adschiri, T., Kinetics study to identify reaction-controlled conditions for supercritical hydrothermal nanoparticle synthesis with flow-type reactors, *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol.110 (2016), pp.161–166.
- [5] Wijaya, W., Y., Kawasaki, S., Watanabe, H. and Okazaki, K., Damköhler number as a descriptive parameter in methanol steam reforming and its integration with absorption heat pump system, *Applied Energy*, Vol.94 (2012), pp.141–147.
- [6] Chen, W.-H., Chiu, T.-W. and Hung, C.-I., Hysteresis loops of methane catalytic partial oxidation for hydrogen production under the effects of varied Reynolds number and Damköhler number, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.35, Issue 12 (2010), pp. 6291–6302.
- [7] Bildea, C. S., Dimian, A. C., Cruz, S. C. and Iedema, P. D., Design of tubular reactors in recycle systems, *Computers & Chemical Engineering*, Vol.28, Issues 1–2 (2004), pp.63–72.

第8章

結言と今後の展望

8.1 結言

地球温暖化を背景とした、再生可能エネルギーの大量導入と不安定性を補うための同期電源の運用方法の変化について、第1章で取り上げた。同期電源では再生可能エネルギーの不安定性を補うための調整力として、非定常的な運転が余儀なくされる。同期電源に付随する発電システム BOP においても主機の運転に合わせて、動作環境が分単位で非定常的に変化する。発電システム BOP には多孔質材を用いた反応器が多いことから、本論文では、分単位での非定常応答が求められる発電システム BOP 設計法について、多孔質体の構造変化による反応速度と物質輸送速度の律速過程への影響に主眼を置き、反応の前後で多孔質材の構造変化の有無として「反応場提供型」と「物質供与型」の二種で整理した。

第2章では、多孔質材を用いた反応器の研究と設計の動向についてまとめ、反応器の設計法について整理した。発電システム BOP のシステムの設計ツールを求められるアウトプットの性能や機能および対象の物理的なスケールの観点等からシステム、コンポーネント、マテリアルに階層分けされる。本論文で対象とする発電用 BOP はコンポーネントに該当し、その設計要件はシステムレベルのプロセスシミュレータなどの結果より与えられ、マテリアルレベルの反応機構に基づく数式が用いられるべきである。また、反応器の設計は6段階のステップに分割可能で、発電システム BOP の設計にあたっては、反応の過渡的な応答に起因する反応器に性能低下抑制のためには、定格条件下での最適化と制御の検討を同時に実施する必要がある。

第3章では、「反応場提供型」の例である NGCC 用脱硝触媒を取り上げ、純粋な多孔質材表面での反応速度を実験と補完的な数値計算によりモデル化した。多孔質材表面での反応は複雑な素反応のコンビネーションであり、実験による反応速度の測定では対象となる化学種に対して反応器内では単一の反応が起こるように条件を設定することが基本となるが、複数の反応が同時に起こる場合には、複数を連立して解を求める必要がある。NGCC 用脱硝触媒では、触媒表面での反応を16本の素反応で記述できると仮定して、ガス種の切り替えにより各素反応の見かけの反応速度が測定可能なように試験条件を決定した。触媒表面の NH_3 吸着量とレドックスサイトの状態はほぼ全ての反応に関係し、反応速度に対する感度が高いため、これらを精緻に定量する必要がある。見かけの反応速度は多孔質材での物質輸送速度と表面での反応速度のバランスにより決まり、表面での純粋な反応速度のモデル化にあたっては物質輸送の影響を排除しなければならない。「反応場提供型」では反応の前後で多孔質材の構造に変化はなく、物質輸送

速度の変化もないため、物質輸送の排除は容易である。

第4章では、「反応場提供型」の例である NGCC 用脱硝触媒において、3章で構築した数理モデルを用いた仮想的な運転モード下での負荷応答解析から、運転方法について検討した。負荷応答解析の結果から、発電システム BOP 特有の分単位で反応器に供給されるガスの温度や組成が変化する場合では、反応器軸方向での被吸着種の吸着量分布の過渡応答性が性能低下の要因であり、幾何学形状の変更による比表面積の拡大のみでは性能の低下は防げない。吸着反応の過渡的な応答は被吸着種の供給量を負荷の変動する数分前に変更したところ、緩和可能であった。ガス主流方向と法線方向のアスペクト比が大きな反応器において、見かけの反応速度は多孔質材での物質輸送速度と反応速度のバランスで決まるものの、反応器全体での反応速度は軸方向での見かけの反応速度の分布が支配的な因子である。そのため、多孔質材での物質輸送速度と被反応物質の輸送距離の変化しない「反応場提供型」の反応器においては、律速となる吸着反応の軸方向分布に着目すると、過渡的な反応挙動に起因する反応器の性能低下を回避可能である。

第5章では、「物質供与型」の例であるシビアアクシデント時の水素処理システムを取り上げ、純粋な多孔質材表面での反応速度を実験と補完的な数値計算によりモデル化した。「物質供与型」では、「反応場提供型」と同様に総括反応を素反応に分解し、各素反応の見かけの反応速度を実験で測定する必要があるものの、気相と多孔質層の組成が同時に変化するため、双方の組成の変化を測定する必要がある。シビアアクシデント時の水素処理システムでは多孔質材表面での反応を5本の素反応に分解し、ガス種を切り替えた試験条件下において、気相と多孔質層双方の組成の変化を測定した。「物質供与型」においても「反応場提供型」と同様に、見かけの反応速度は多孔質材での物質輸送速度と表面での反応速度のバランスにより決まり、表面での純粋な反応速度のモデル化では物質輸送の影響を排除しなければならない。「物質供与型」では反応前後での多孔質材の構造変化に起因して多孔質材での物質輸送速度と反応場となる比表面積が反応進行度とともに変化する。加えて、多孔質材内での反応帯も反応の進行とともにバルクへと移動し、被反応物質の輸送距離も反応帯の移動とともに変化するため、表面での純粋な反応のモデル化にあたってはこれらを精緻に定量する必要がある。

第6章では、「物質供与型」の例であるシビアアクシデント時の水素処理システムにおいて、5章で構築した数理モデルを用いた負荷応答解析から、運転方法について検討した。負荷応答解析の結果から、「反応場提供型」と同様に、被吸着種の吸着量に着目すると、反応器入口ガス組成の調整による反応制御の可否が明らかとなる。水素処理システムでは成形体表面での見かけの反応速度が大きく、反応熱による正のフィードバックの効果でバルクでの見かけの反応速度も十分に大きいため、反応器内の温度上昇幅は反応器に供給する水素濃度で決定される。そのため、熱暴走と水素自己着火を回避しつつ、水素が処理可能な範囲での運転方法を検討した。多孔質材の物質輸送速度、被反応物の輸送距離および反応場である比表面積が反応進行度とともに変化する「物質供与型」

の反応器においては、見かけの反応速度の異なる成形体表面とバルクでの反応の双方を考慮した反応器の設計・運転方法の決定が必要となる。

第7章では、3章～6章でのNGCC用脱硝触媒とシビアアクシデント時の水素処理システムの事例から、発電システムBOPの「反応場提供型」と「物質供与型」の設計法に関する共通点と相違点を、多孔質体の構造変化による反応速度と物質輸送速度の律速過程への影響に主眼を置いて、軸方向各点のDamköhler数により整理した。その結果、流路断面が一定で、反応器の軸方向と法線方向のアスペクト比の大きい反応器では軸方向の反応量の分布が反応器の性能の支配的な因子であった。軸方向での第1 Damköhler数で「反応場提供型」と「物質供与型」を整理すると、両反応器ともに10を閾値に、反応器入口ガス調整で反応の制御の可否が判断可能である。「反応場供給型」と「物質供与型」の設計の根幹となる多孔質材での見かけの反応速度は、多孔質材内の物質輸送速度と表面での反応速度のバランスで決定される。「反応場提供型」では、物質輸送速度と多孔質材中での被反応物質の輸送距離が不変であることから、見かけの反応速度の律速過程は変化しない。一方で、「物質供与型」では、反応前後で多孔質材の構造が変化するため、物質輸送速度と表面での反応速度に加えて、多孔質材中での被反応物質の輸送距離も変化し、反応進行度とともに律速過程が変化する可能性がある。そのため、「反応場提供型」では律速となり得る吸着反応に着目した設計と運転方法の検討が必要であり、「物質供与型」では見かけの反応速度の異なる成形体表面とバルクの双方に主眼を置いた設計と運転方法の検討が必要となる。

8.2 今後の展望

本論文では、動作環境が比較的緩慢な分単位で変動する一方で、厳しい法規制の下、極めて高い信頼性が求められる発電システムBOPを多孔質体の構造変化による反応速度と物質輸送速度の律速過程への影響に主眼を置いて整理した。発電システムBOPの設計手法についての整理から、軸方向の第1 Damköhler数が反応器設計の指標となり、10を閾値に反応器設計の方針が決定可能であることが明らかとなった。一般に、Damköhler数は反応器内の反応速度と物質輸送速度の関係を表す無次元数であり、反応器内の現象を理解するために用いられることが多い。第1 Damköhler数の大小で反応速度に対する反応器の大きさを判断可能であり、再循環が必要な範囲や反応器の小型化が必要な範囲等、第1 Damköhler数によって反応器のスケールアップ則が整理されている^[1, 2]。一方、本論文で検討したような非定常雰囲気下において反応器入口ガス調整による反応器での反応制御と第1 Damköhler数を関連付けて整理した例は少ない。第1 Damköhler数が10以下の範囲では、第1 Damköhler数が小さいほど反応器入口ガス濃度の調整による反応器全体での反応の制御が容易であったものの、制御の容易さの評価指標は定性的なものに留まる。発電システムBOPでは各機器によって求められる制御目標も異なり、第1 Damköhler数と反応制御の容易さを定量的に評価できれば、制御目標

に対応した運転条件の探索が容易となる。そのため、第 1 Damköhler 数が 10 以下の範囲においては反応制御の容易さを定量的に評価することが今後の課題の一つである。また、第 1 Damköhler 数が 10 以上の範囲においては、根本的な設計変更が必要であるものの、本論文では動作可能な範囲に限定した実用設計に限り実行した。そのため、第 1 Damköhler 数が 10 以下の範囲と同様に、第 1 Damköhler 数に応じてどのような設計変更が有効であるかを体系的まとめる必要があり、今後の課題の一つである。

多孔質材での見かけの反応速度は多孔質材での反応速度と物質輸送速度のバランスによって決まり、軸方向各点の第 2 Damköhler 数で整理した。本論文では第 2 Damköhler 数から多孔質材内の反応速度と物質輸送速度の関係の整理に留まったものの、実際の反応器設計では、第 2 Damköhler 数より見かけの反応速度の向上/抑制の方法が明らかにでき、コンポーネントレベルでの性能を向上可能な多孔質材の細孔構造の設計が可能であり、マテリアルレベルへの要求が決定できる。そのため、上記の第 1 Damköhler 数の整理と合わせて、コンポーネントレベルでの性能向上につながるマテリアル設計に対する要求の決定方法の体系化も今後の課題の一つである。

本研究では実験と数理モデルを用いた補完的な計算によって多孔質内での反応と物質輸送を精緻にモデル化し、軸方向各点の Damköhler 数を算出した。実際の非定常気固反応を伴う発電システム BOP の設計にあたっては設計・開発の初期段階で得られる基礎的な反応特性の測定結果や文献から軸方向各点の Damköhler 数を予測し、反応器の設計方針を決定できることが望ましい。そのため、本論文の成果を基に「反応場提供型」と「物質供与型」の双方の設計・開発の初期段階で第 1 Damköhler 数を予測し、反応器設計の方針を決定可能な方法論の確立が今後の課題である。

また、本論文では反応を「反応場提供型」と「物質供与型」に大別し、比較的緩慢な分単位で動作雰囲気の変動する発電システム BOP の設計法について整理した。発電システム BOP の整備も主機の整備に合わせて実施されるため、長期間の連続運転が想定され、非定常気固反応を伴う反応器では熱サイクル等により、動作雰囲気の変動よりも長いスパンで焼結や固体成分の析出、活性サイトの失活が起こり、反応器の性能も変化する^[3-6]。そのため、設計にあたってはこれらの影響も考慮する必要があり、今後の課題の一つである。

再生可能エネルギーの変動速度はミリ秒オーダーであり、地球温暖化を背景に注目されている Power to X に関する技術では、これに対応する必要がある反応器も存在する。Power to Gas の一例であるメタン合成では、再生可能エネルギーの余剰分の電気をを用いて、電気分解により水素を生成し、触媒を用いて生成された水素と CO₂ よりメタンを生成する。メタンの合成に必要な水素は再生可能エネルギーの余剰分の電力から水電解によって生成するものの、生成する水素の量は再生可能エネルギーの発電量の変化に応じて非定常的に変化する。そのため、メタン合成では発電システム BOP よりも高速に動作雰囲気が変動する条件下にて反応器の運用が想定される。メタン合成反応は発熱

反応 ($\Delta H = -165 \text{ kJ/mol}$) であり、シビアアクシデント時の水素処理システムと同様に局所的なホットスポットによる熱暴走の可能性を秘めている。メタン合成に限らず、熱サイクルに起因する劣化の影響によって工業的に利用の少ない非定常的な雰囲気で作動する反応器に対する厳密な最適化のためのアプローチは確立されていない^[7]。そのため、本論文で対象とした非定常雰囲気で動作する非定常気固反応を伴う発電システム BOP の設計手法をより高速な負荷変動雰囲気へ拡大することは重要であり、今後の課題である。

最後に、本論文では反応器の設計ツールの階層をシステム、マテリアル、コンポーネントに分類したときの、システムを構成するキーコンポーネントの設計に焦点を当てた。そのため、システム、マテリアル、コンポーネントをシームレスにつなぐ必要があるものの、これらを与条件として扱った。非定常的な反応器の設計においても各階層をシームレスにつなぐ設計手法が必要であり、非定常的な雰囲気で作動するキーコンポーネントの設計方法を踏まえて、他の階層の設計手法を更新する必要がある。

おわりに

本論文の成果として、非定常気固反応を伴う多孔質材料を用いた発電システム BOP の設計法に関する研究を行い、分単位で動作雰囲気が変動する条件で動作する反応器の設計方法をまとめた。発電システム BOP 以外にも再生可能エネルギーの活用に伴って増加すると思われる、非定常条件下で動作する気固反応を用いた反応器の研究・開発技術が、今後ますます普及・発展していくことに期待して結びとする。

8.3 参考文献

- [1] Otálvaro-Marín, H. L. and Machuca-Martínez, F., Sizing of reactors by charts of Damköhler's number for solutions of dimensionless design equations, *Heliyon*, Vol.6, Issue 11 (2020), Paper No. e05386.
- [2] Rehage, H. and Kind, M., The first Damköhler number and its importance for characterizing the influence of mixing on competitive chemical reactions, *Chemical Engineering Science*, Vol.229, Issue.16 (2021), Article 116007.
- [3] Sehested, J., Four challenges for nickel steam-reforming catalysts, *Catalysis Today*, Vol.111, Issues 1–2 (2006), pp.103–110.
- [4] 宮杉武, 小坂伸一, 向井潔久, 鈴木昭, 熱交換器型水蒸気改質器の装置特性, *石油学会誌*, 25 巻, 4 号 (1982), pp.260-268.
- [5] 沼口徹, 平野敦史, 庄司一夫, 吉田郷弘, メタン水蒸気改質触媒の活性および炭素析出性の評価, *石油学会誌*, 39 巻, 3 号 (1982), pp.203-210.
- [6] Sehested, J., Gelten, J. A. P., Remediakis, I. N., Benggaard, H. and Nørskov, J. K., Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures,

Journal of Catalysis, Vol.223, Issue 2 (2004), pp.432–443.

- [7] Fischer, K. L. and Freund, H., On the optimal design of load flexible fixed bed reactors: Integration of dynamics into the design problem, Chemical Engineering Journal, Vol.393, Issue 1 (2020), Article 124722.

謝辞

本論文の執筆にあたっては、多くの方にお世話になりました。本研究に多大な貢献をされた方々に敬意を表し、この場を借りて感謝の意を述べたいと思います。

本論文は早稲田大学大学院 創造理工学研究科 総合機械工学専攻在学中の研究成果をまとめたものです。同専攻教授の中垣隆雄先生には指導教員として本研究に取り組む機会を与えていただいた上、終始ご指導を賜りました。ここに深謝の意を表します。同専攻教授の草鹿仁先生並びに同専攻准教授の松田佑先生、東芝エネルギーシステムズ株式会社 エネルギーシステム技術開発センター 機械技術開発部 伝熱流動技術グループ マネジャーの福多将人氏には副査として、本論文の細部にわたりご指導を賜りました。ここに感謝の意を表します。

本研究に多大な貢献をされた方々に敬意を表し、ここに記すとともに深く感謝いたします。

- ・ 東芝エネルギーシステムズ株式会社
村松武彦氏，小川斗氏，鴻上弘毅氏，竹山大基氏，
馬渡峻史氏，田邊雅士氏，佐藤正幸氏

- ・ 東芝エネルギーシステムズ株式会社 OB
阿部覚氏

- ・ 京都大学
河瀬元明先生，蘆田隆一先生

- ・ JAEA
日野竜太郎先生
(以上順不同)

末筆ながら本論文執筆にあたり，ご助言を賜りました，藤井祥万博士，Corey Adam Myers, Ph. D. 磯谷浩孝氏を始め，中垣隆雄研究室の方々にも感謝の意を表します。

研究業績

論文

- Modeling of low-temperature reduction of metal oxide in hydrogen treatment system for severe accidents in nuclear power plants, Mechanical Engineering Journal, Vol. 8, No. 4, Paper No.21-00005, August 2021, pp. 1-16, Kotaro Nakamura, Masashi Tanabe, Satoru Abe, Takashi Mawatari, Takao Nakagaki.
- Prediction of de-NO_x performance using monolithic SCR catalyst under load following operation of natural gas-fired combined cycle power plants, Energy, Vol. 227, Paper No. 120383, pp. 1-12, July 2021, Kotaro Nakamura, Takehiko Muramatsu, Takashi Ogawa, Takao Nakagaki.
- Kinetic model of SCR catalyst-based de-NO_x reactions including surface oxidation by NO₂ for natural gas-fired combined cycle power plants, Mechanical Engineering Journal, Vol.7, No.4, Paper No.20-00103, pp. 1-12, August 2020, Kotaro Nakamura, Takehiko Muramatsu, Takashi Ogawa, Takao Nakagaki.

国際会議

- Modeling of low-temperature reduction of metal oxide in hydrogen treatment system for severe accidents in nuclear power plants, ASME's Nuclear Engineering Conference powered by ICONE, online, August 2020, ○Kotaro Nakamura, Masashi Tanabe, Satoru Abe, Takashi Mawatari, Takao Nakagaki.
- Prediction of de-NO_x performance using monolithic SCR catalyst under load following operation of natural gas-fired combined cycle power plants, 33rd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, June 2020, ○Kotaro Nakamura, Takehiko Muramatsu, Takashi Ogawa, Takao Nakagaki.
- Kinetic model of SCR catalyst-based de-NO_x reactions including surface oxidation by NO₂ for natural gas-fired combined cycle power plants, International Conference on Power Engineering-2019, Kunming China, October, ○Kotaro Nakamura, Takehiko Muramatsu, Takashi Ogawa, Takao Nakagaki.

国内学会

- 原子力発電所シビアアクシデント時の水素処理システム用酸化銅充填層における反応挙動, 第 25 回動力・エネルギー技術シンポジウム, オンライン, 2021 年 7 月, ○中村浩太郎, 鴻上弘毅, 竹山大基, 馬渡峻史, 中垣隆雄.
- シビアアクシデント時の水素処理システム用酸化銅の還元反応過程における表面構造の変化, 日本機械学会 2020 年度年次大会, オンライン, 2020 年 9 月, 関根尚志, ○中村浩太郎, 馬渡峻史, 田邊雅士, 中垣隆雄.
- 天然ガス焼きコンバインドサイクル用 SCR 脱硝触媒の反応速度式の係数決定, 第 23 回動力・エネルギー技術シンポジウム, 山口, 2018 年 6 月, ○中村浩太郎, 村松武彦, 小川斗, 中垣隆雄.
- CO₂ 吸収塔脱炭酸ガスの微量アミン蒸気回収に向けた基礎データの実験的取得, 化学工学会第 51 回秋季大会, オンライン, 2020 年 9 月, ○有川大悟, 中村浩太郎, 長谷川大介, 磯谷浩孝, 中垣隆雄, 村岡大悟, 藤田己思人, 北村英夫.

受賞

- 一般社団法人日本機械学会 動力エネルギーシステム部門 優秀講演表彰 (2021 年 11 月)
- ECOS2020 Best Paper Award (2021 年 6 月)
- ICONE2020 Ajia/Japan Best Papers (2020 年 8 月)