

京都大学	博士 (工学)	氏名	梅本 賢
------	---------	----	------

論文題目	噴流床ガス化炉内現象に基づいた石炭の熱分解とチャーガス化の反応モデル開発
------	--------------------------------------

(論文内容の要旨)

本論文は、固体燃料を用いて高効率に発電する技術として開発された石炭ガス化複合発電 (IGCC) に用いられるガス化炉の設計改良, 運転状態の予測, 石炭の種類 (炭種) の適用拡大に資する性能予測技術の精度向上を目的として, 反応モデル構築に関する研究をまとめたもので, 緒論と本文5章, 結論より成っている。

緒論では, 石炭利用時の二酸化炭素 (CO_2) 排出量を低減する技術としての IGCC の位置づけと, IGCC の主要機器であるガス化炉の設計, 運転技術の高度化に反応現象の理解とモデル構築が必須であることを説明している。具体的には, ガス化炉の主要な性能指標である炉内炭素転換率の予測に必要なチャー (揮発分が放出された後に残る炭素と灰分から成る粒子) の CO_2 によるガス化ならびに水蒸気 (H_2O) によるガス化 (CO_2 ガス化, H_2O ガス化) と, スート (揮発分から再度析出する炭素微粒子) の生成に関わる初期熱分解と気相反応のモデル構築が本論文の主目的であることを明確にしている。

第1章では, 石炭ガス化炉内では, CO_2 と H_2O が同時に存在することに着目し, 既存の Langmuir-Hinshelwood (LH) モデルを改良して, チャーに存在する活性点を CO_2 と H_2O が部分的に共有するとした PS-LH (Partially shared active site-LH) モデルを提案している。 CO_2 と H_2O が同時に存在する系でのチャーのガス化反応速度について, 既往の2種類のモデル (加算モデル, 完全競合モデル) では, それぞれ過大評価, 過小評価していたのに対し, PS-LH モデルを用いることより, 良好に表すことができることを示している。

第2章では, 石炭ガス化実験で生成するスートの簡便な定量方法を提案している。石炭ガス化反応実験において, スートはチャーとともに生成し, 回収される固体試料はチャーとスートの混合物となるが, レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて, チャー, スートの生成量を定量する簡便な手法を考案している。石炭ガス化実験を行い得られた固体中のチャーとスートを本法を用いて定量し, スートの生成量はチャーの生成量に匹敵し得る桁の値となることを明らかにしている。

第3章では, 石炭構造に立脚した既往の初期熱分解モデルである CPD (Chemical percolation devolatilization) モデルを, スートの前駆体となる揮発分の組成を具体的に表現することにより, 気相反応を素反応モデル解析できるように拡張した Ex-CPD モデルを構築している。本モデルでは, 石炭の初期構造を ^{13}C -NMR や初期熱分解実験により決定し, 揮発分を軽質ガス (CO_2 , H_2O , CO , CH_4) とタール分 (ベンゼン, ナフタレン, フェナントレン) といった具体的な化学種で表し, 様々な温度, 圧力条件で生じる個別成分の生成量を予測できる。また, 初期熱分解で生成する揮発分の放出速度, 放出量に及ぼす圧力や昇温速度の影響を適切に表現できることを確認している。さらに, 第2章の石炭ガス化実験結果を模擬して, 本モデルと気相反応の素反応モデルを用いて計算した結果, ガス化剤がスー

ト収率に与える影響を良く表せることを示している。

第4章では、既往の素反応モデル（フルモデル）を用いて、石炭ガス化炉の燃焼雰囲気であるコンバスター部と還元雰囲気であるリダクター部を対象に計算した結果を反応工学的観点で解析することにより、主要な反応経路を抽出している。ここでは、予め化学種とそれに関わる反応を分子量別に4つのグループに分けた上で、各グループの最大濃度が大きい10化学種の物質収支への寄与度が大きい反応の抽出（Step 1）、平均速度または最大速度が大きい、Step 1で抜け落ちた反応を追加（Step 2）、選定した全ての化学種への選定した反応の物質収支への寄与度から主要反応経路同定（Step 3）、という手順で抽出している。本手法により、リダクター条件では化学種数が60、反応数が80まで、コンバスター条件では化学種数が52、反応数が96まで絞り込まれている。これにより、タールが重質化する主要な反応経路が示され、特に、アセチレンの酸素含有ラジカルとの反応がスート生成抑制に重要であることが明らかにされている。また、導出された主要反応抽出モデルを用いて、第3章と同様の計算を行い、フルモデルで計算した結果と同様に、スート収率がガス化剤から受ける影響を適切に表せることを示している。

第5章では、前章までに構築したチャーのガス化反応モデル（PS-LHモデル）、初期熱分解モデル（EX-CPDモデル）、気相反応モデル（主要反応抽出モデル）の実用性を考察している。まず、PS-LHモデルについて、モデルパラメーターと石炭性状との関係を整理した結果、触媒作用の影響を受ける化学反応の速度定数は主にカルシウム濃度と相関が見られた一方で、その他のパラメーターは、細孔の形成に関係する有機成分の性状と相関があることが示されている。また、相関式から予測した反応速度は、元のパラメーターから計算した反応速度を概ね近似できている。次に、反応モデルの比較の一環として、高温でのチャーのガス化実験を対象に、PS-LHモデル、加算モデル、完全競合モデルそれぞれで反応率を計算した結果、PS-LHモデルが最も実験結果に近い反応率を与えることを示している。さらに、ガス化炉のリダクター部を対象としたシミュレーションを行い、既往のモデルであり、反応速度がガス化剤分圧の n 乗に比例すると仮定した n 次モデルが、PS-LHモデルに比べてチャーのガス化反応を過大評価してしまうことを示している。また、拡張CPDモデルのようにタール生成を考慮しなければスート生成を無視してしまうことも示し、より現象に即したモデルを利用することの重要性を明らかにしている。

結論では、本研究で得られた成果を整理し、噴流床ガス化炉内現象に基づいた石炭の熱分解とチャーガス化の反応モデル開発の内容を総括し、モデルの適用性について述べている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、IGCC に用いられるガス化炉の設計，運転技術に資する石炭のガス化反応モデルとして，チャーのガス化反応，初期熱分解反応，気相反応に関する反応モデルの構築に関する研究をまとめたものであり，得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 石炭ガス化炉内で CO_2 と H_2O が同時に存在することに着目し，チャーのガス化反応に関して， CO_2 と H_2O の競合を表すモデルである PS-LH モデルを構築し，他のモデルより実験結果を良好に表現することに成功している。
2. 石炭ガス化実験で生成するスートを簡便に定量するために，チャーとスートの粒度の違いに着目した定量方法を考案するとともに，本法を用いて石炭ガス化実験で得られた固体中のチャーとスートを定量し，ガス化剤がスート収率に及ぼす影響などを示している。
3. スート生成挙動の予測に必要な初期熱分解で生成する揮発分の組成を決定するために，既存のモデルを拡張した Ex-CPD モデルを構築し，本モデルと気相反応の素反応モデルを用いて，石炭ガス化実験におけるガス化剤がスートに及ぼす影響を良好に予測することに成功している。
4. スート生成に関わる気相反応の素反応モデルを対象に，化学種と反応をグループ分けした上で，複数の観点で反応工学的に重要な反応を抽出することで主要反応経路を同定し，同定した素反応から成るモデルで数値計算を行い，元の素反応モデルでの計算結果と同程度に，スート収率がガス化剤から受ける影響を適切に表すことに成功している。
5. 構築した反応モデルの実用性の考察として，まず PS-LH モデルについて，モデルパラメーターと石炭性状の相関について考察するとともに，高温での実験を対象にした計算で実用性を示している。さらに，ガス化炉の数値シミュレーションを行い，既往のモデルと構築したモデルを比較し，実現象に即して構築したモデルの優位性を明らかにしている。

以上，本論文は噴流床二室二段ガス化炉内で生じる実現象に即して，チャーのガス化反応モデル，初期熱分解モデルと気相反応のモデルを提案するなど，学術上，實際上寄与するところが少なくない。よって，本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また，令和3年8月10日，論文内容とそれに関連した事項について試問を行って，申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し，合格と認めた。