

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	酸化鉄の還元・再酸化を利用した水素貯蔵のための擬似移動層型反応器の設計
Title(English)	
著者(和文)	今西宏徳
Author(English)	HIRONORI IMANISHI
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第7170号, 授与年月日:2008年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:益子 正文,相田 隆司
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第7170号, Conferred date:2008/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成19年度 博士（工学）論文

酸化鉄の還元・再酸化を利用した水素貯蔵のための
擬似移動層型反応器の設計

東京工業大学大学院 理工学研究科

化学工学専攻

今西宏徳

第一章 序論 1-20

1.1 水素エネルギーシステム	1
1.2 水素貯蔵技術	3
1.3 酸化鉄と水素	9
1.4 擬似移動層型反応器の導入	13
1.5 まとめ	19

第二章 酸化鉄の水素による還元反応 21-51

2.1 緒言	21
2.2 反応モデルの検討	24
2.2.1 実験	
2.2.2 結果と考察	
2.3 反応の温度依存性の検討	34
2.3.1 理論	
2.3.2 実験	
2.3.3 結果と考察	
2.4 結言	51

第三章 鉄の水蒸気による酸化反応 52-82

3.1 緒言	52
3.2 反応モデルの検討	53
3.2.1 実験	
3.2.2 結果と考察	

3.3 反応の温度依存性検討	64
3.3.1 実験	
3.3.2 結果と考察	
3.4 結言	81
 第四章 擬似移動層型反応器の設計	 83-121
4.1 緒言	83
4.2 概念設計	84
4.3 設計方法	86
4.3.1 パラメータの選定	
4.3.2 反応器内部の計算	
4.3.3 切り替え操作における計算方法	
4.4 結果と考察	97
4.5 結言	121
 第五章 総括	 122-123
 Nomenclature	 124-126
 Reference	 127-129
 謝辞	 130

第一章 序論

1.1 水素エネルギーシステム

近年、エネルギー問題や環境問題への関心の高まりから水素エネルギーシステムが注目されている。石油や石炭といった化石燃料の枯渇が危惧される昨今において、既存の化石燃料に依存したエネルギーシステムではもはや、われわれの生活を保証することができない可能性が生じつつあり、代替エネルギーの模索や、そもそものエネルギーシステムの見直しが必要となってきた。水素の燃焼によって発生する水は、海水として地球上に膨大に存在し、雨水や水蒸気として空气中を移動することが可能である。このことから化石燃料と二酸化炭素の間でのサイクルに比べ、現実的な意味での循環型のエネルギーシステムと呼ぶのにふさわしく、持続的なエネルギーシステムの根幹を成すものとして期待される。純粋な水素エネルギーシステムの中においては、地球温暖化の原因とされる二酸化炭素の排出はなく、また化石燃料由来の水素を原料とした場合においても、特に燃料電池の利用によりカルノー効率の制約を受ける内燃機関を凌駕する効率でのエネルギー獲得が可能となり、そのことから環境負荷を小さくすることが可能となる。また自動車等への応用により、排気ガス中の NO_x や PM 等の排出を抑えることができ、環境問題の観点からも大きな効果をあげるものとして期待される。

このようなエネルギーシステム実現のためには、システムの運用について政策レベルでの計画が必要となり、また達成するための水素の製造や貯蔵・輸送の方法に関する技術や、燃料電池等のエネルギー化技術についてさまざまな課題をクリアしなければならない。これらの課題を計画的に解決し、意義のあるエネルギーシステムを達成するべく、日本においては「ニューサンシャイン計画」のもと WE-NET 第1期(「水素エネルギー利用技術(第1期)研究開発」)が再生可能エネルギー利用の観点から 1993 年よりスタートし、第2期(1999-2002 年)へと引き継がれた。現在は NEDO 技術開発機構が中心となり、水素関連技術の標準を策定し、新技術の開発やコスト削減及び利便性や性能の向上に積極的に取り組んでいる[1]。米国においてもエネルギーセキュリティー

の観点から2002年にFreedom CAR Initiativeが発表され、水素エネルギー分野の専門家らによるワークショップの開催と、それを受けたDOE (United States Department of Energy)による米国水素エネルギーロードマップの発表が行われた。さらに2003年にはHydrogen FUEL Initiativeが発表され、2004年には2015年までの米国の研究開発計画を示し、平行して市場への展開を図るスケジュールが発表されている[2]。欧州でも2003年にThe hydrogen economy – A bridge to sustainable energyという会議を経てHigh Level Group for Hydrogen and Fuel Cellsによってサマリーレポートが発表され[3]、水素エネルギーシステムの施策についての欧州の立場が検討されている。これらのことから世界的に見ても政策・制度レベルでのシステム作りが進められ、水素エネルギーシステムへの期待がみられる。

1.2 水素貯蔵技術

水素エネルギーシステム実現へ向けた要素技術のなかでも今回取り上げた水素貯蔵の方法についてはすでに多くの方法について報告があり、これらは以下のようにある程度類型化することができる。

● ガスボンベ

自動車業界では主流であり、各社の燃料電池自動車には 35 MPa または 70 MPa の水素ボンベを搭載している。しかし圧縮するためのエネルギーは非常に大きく、また高压状態となるため高い強度による安全性を要求される。そのためこれらはカーボンファイバーで強化されたものが用いられている[4]。

● 液化水素

非常に大きな貯蔵能力を持ち、 $7 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ の密度は 70 MPa ガスの密度 ($3.9 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) を大きく上回る。しかし、液化に大きなエネルギーを要し、またボイルオフによるロスが常にあることや、保持するボンベのコスト等の課題が多い[5]。

● 炭素系材料への吸蔵

フラーレンやカーボンナノチューブ等の近年発見された炭素材料に注目が集まっているが、これら炭素系材料に水素を吸蔵させる試みが活発になされている。Dillonによってナノチューブへの水素吸蔵が報告され注目を集めた[6]。また、YanはLiを添加した(Li/C=1/15)ナノチューブを用いて常圧下473 Kから673 Kで20 wt%の水素を吸蔵させ、またKを添加した(K/C=1/15)ナノチューブを用いた場合には室温程度において14 wt%の水素を吸蔵させる等、性能の向上を報告している[7]。

● 水素吸蔵合金および化学的貯蔵

次の反応式によって水素の吸蔵・放出を行うものを水素吸蔵合金と呼び、比較的低い温度下や常圧のもとで反応が進行することや、高い充填密度を達成することが可能となる。また近年では単一の金属ではなく複合金属を用いてさらなる水素吸蔵量の向上が図られている。



たとえば、ZaluskaらによってLi-Be-H系の材料が報告されている。これによると、リチウムハイドライドとベリリウムをボールミリングし、昇温下で水素化することで得られ、またこの材料による水素の貯蔵能力は9 wt%に達する[8]。またChenは2002年に金属窒化物/イミドと水素との間に強い親和性があることを見出し、Li-Mg-N-HおよびLi-Ca-N-H系によって5.5 wt%をこえる水素を貯蔵できることを報告している[9]。BogdanovicはNaAlH₄が373 K程度で水素を5 wt%貯蔵できると報告している[10]。またSandrockによって水素化金属全般について横断的な検討がなされている[11]。その他、ナトリウムボロハイドライド(NaBH₄)や水素化マグネシウム(MgH₂)の加水分解がありこれらはそれぞれ4 wt%, 11 wt%の水素貯蔵能力をもつ[5]。不飽和炭化水素の水素化・脱水素化反応を用いたものにはHodoshimaらによって報告されたデカリナーナフタレン系の反応[12]や、N-ethyle-carbazoleへの水素化[5]がある。またAveryらによって提案された、窒素/アンモニア系を用いた水素製造も挙げられる[13]。

これらの貯蔵技術について、それぞれの貯蔵性能を示す指標としてもっともよく使われるのが、貯蔵材の単位重量あたりに貯蔵される水素の重量を示す wt%(または mass%)と、貯蔵材の単位体積あたりに貯蔵される水素の重量で示す kg-H₂・m⁻³ がある。ここで Figure 1.1 および 1.2 に貯蔵材料の性能マッピングを示す。Figure 1.1 においては材料自体の性能のみ、すなわち水素貯蔵を行うために必要な容器やその他の機材の存在を含めずに行われる評価である。つまり含水素化合物中における水素分子の存在比を示したものである。簡便な比較法であるが、同様の系をもって水素貯蔵を行うものの比較(水素吸蔵合金同士など)にのみ適しているものと考えられる。図中にある3本の青点線はそれぞれ貯蔵材自身の密度となっている。高密度であればあるほど縦軸に示

した単位体積当たりの貯蔵性能に有利さを増す。図中右はじの液化水素および圧縮水素は、水素そのものについての評価なので重量基準では 100%という値をとる。Figure 1.2 には容器等を含めた貯蔵システム全体の性能評価を示した。つまり圧縮水素であればそれを達成するための耐圧容器の重量や体積を加味した評価となる。この評価を行うには詳細なシステムの検討が必要となるが、方法の大きく異なる貯蔵方法についても比較できる。Figure 1.2 より米国における貯蔵目標値は重量基準で 5-7wt%、体積基準で 70-140 kg-H₂·m⁻³ であることがわかる。

本研究で対象とする酸化鉄による水素貯蔵は、1mol の酸化鉄(Fe₃O₄)を水素 4mol によって還元し完全な鉄 3mol を得ることによるもので、理想的には鉄 3mol に水素 4mol がみかけの上で貯蔵されたとみなすことから、重量基準で 4.8 wt%、体積基準で 381 kg-H₂·m⁻³ の水素を貯蔵することになる。Figure 1.1 によって他の材料と比較した場合、特に体積基準での貯蔵率は非常に高いものであると評価でき、重量基準でも十分な値であると評価できる。また Figure 1.2 における比較では、酸化鉄を仮に充填率 50%程度につめた(190 kg-H₂·m⁻³ 程度)反応器を用いることを想定した場合にも体積基準の貯蔵率は十分に高い評価を得ることのできる方法であるといえる。

また Figure 1.3 には NEDO による燃料電池・水素技術開発ロードマップ Ver.2 における、今後の水素貯蔵技術の数値目標を示した。日本においてもアメリカにおける貯蔵性能の目標値 (Figure 1.2) に違いは見られず、酸化鉄の還元・再酸化を用いた方法は日本の技術基準においても利用価値のある方法であると考えられる。

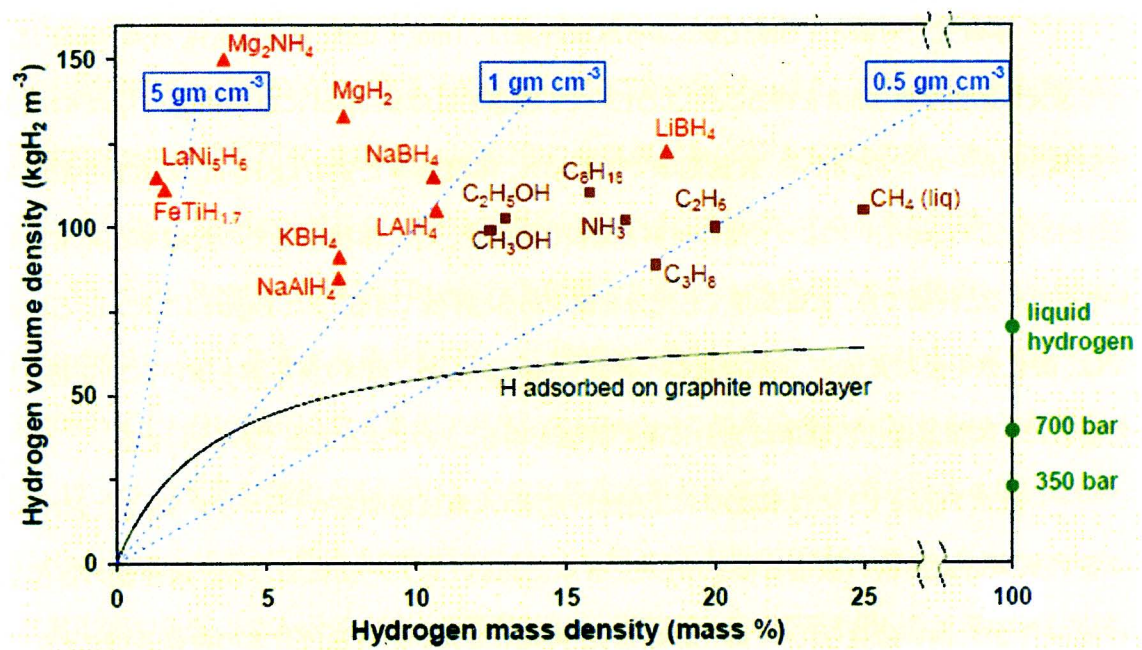


Figure 1.1 おもな水素貯蔵材料についての貯蔵能力評価(材料基準)[4]

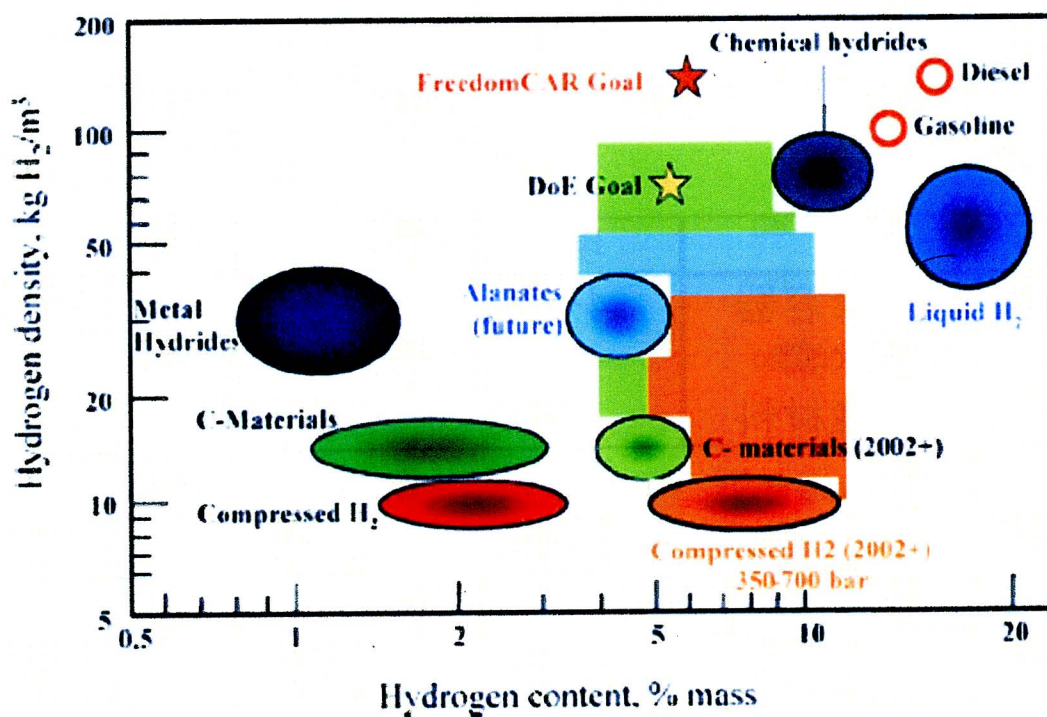


Figure 1.2 おもな水素貯蔵材料についての貯蔵能力評価(システム基準)[14]

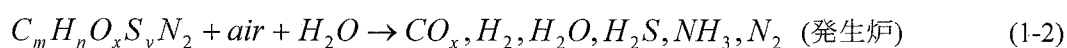
	現状	2010年頃	2020年頃
圧縮水素容器	4～5	6.5	9
液体水素	4.8	9	17
水素貯蔵材料	2.6	6	9

単位mass%

Figure 1.3 NEDO による水素貯蔵技術の進展スケジュール[15]

1.3 酸化鉄と水素

酸化鉄/鉄系と水素/水蒸気系の反応は古くから研究されている。特にスチーム・アイアン法として知られるプロセスは古くから水素製造のためのプロセスとして重要な役割を担ってきた。このプロセスでは高温下で還元鉄を水蒸気と接触させることで水素を得ることができる。具体的な反応は以下のステップを通して進められる。



水素製造のために蒸気と鉄を用いることは 1900 年以前から行われてきていたが、プロセスとして最初に稼動したものは Howard Lane によって開発され、1913 年まで稼動された。当初はコークにより還元した鉄にスチームを、水素が発生しなくなるまで接触させ、再びコークによる還元に切り替えるという操作を行っていた。その後 Messerschmitt 法や Bamag 法などが開発され、後に軽質炭化水素のスチームリフォーミングが主流となるまでの間、商業的に広く行われていたプロセス

である[16]。

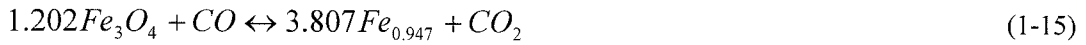
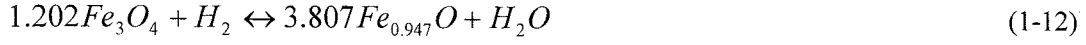
この方法を応用したエネルギー用水素の製造が Otsuka らによって提案された。これは次式に示す酸化鉄の還元・再酸化を用いた水素の見かけ上の貯蔵・製造によるものである[17]-[20]。



酸化鉄についてはその組成によって様々な状態をとることが知られている[21]。本反応において検討している反応温度が 673 K (400 °C) 程度ということから、式(1-9)に示されるように初期において Fe_3O_4 (magnetite) の状態にある酸化鉄は水素によって還元されるが、熱力学的制約から FeO (wustite)ではなく金属 Fe まで還元される。また得られた金属鉄の水蒸気酸化については式(1-10)に示すように、 Fe_2O_3 (hematite)ではなく Fe_3O_4 (magnetite)まで酸化されるにとどまる。

この方法によれば前節で示したとおり、3 mol の鉄に対し 4 mol の水素を貯蔵でき、水素貯蔵方法として十分に評価のできる貯蔵率をしめす。また本反応系においては、炭素系の反応物が介在しないことから、生成された水素に一酸化炭素が混入する恐れがない。このことは後段に控えることが想定される固体高分子型の燃料電池の白金電極を被毒することがないこととなり、固体高分子型の燃料電池を用いる際の大きな障壁を取り払うことができる。さらにその他の有毒な物質を用いないことから比較的安全性の高い方法といえる。また、鉄は一般的に安価な物質であることから、経済的な優位性も持った方法であるとも考えられる。この酸化鉄試料による水素貯蔵・製造を行うためには、材料が還元・酸化のサイクリックな使用にたえる工夫を必要とする。これに対し Otsuka らは添加物の選定によって材料の活性化および耐久性の向上を検討している。

Hacker らは一般的なスチーム・アイアンプロセスを応用し、リフォーミングガスやバイオマスガスを還元ガスとして、スポンジ鉄を利用した水素製造プロセスを提案している。ここでは気固の反応として

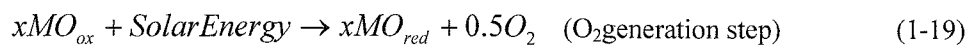


また、気相反応として



を組み合わせることで反応が進行しているとする[22]。またスポンジ鉄材料の改良による効率化のみでなく、熱交換を含めた統合的なシステムの構築を図り、システム全体での効率化を図っている。

Tamuraらは、1875 K 以上で起こる太陽光による酸化鉄の還元を利用し、還元状態にある酸化鉄に対し水蒸気を加えることで水素を得るプロセスを提案している。反応は以下のように進行する。





またトータルでの反応は以下のようになり



これを太陽エネルギーによる水の分解反応としている。またこのときの鉄試料として $ZnFe_2O_4$ フェライト材料を用いている[24]。

その他、Bleeker らによる pyrolysis oil を還元ガスとして用いた応用スチーム・アイアン法による水素製造[25]、Charvin らによる太陽光での水分解[26]、Svoboda らによる合成ガスを還元ガスとして用いた応用スチーム・アイアン法[27]も報告されている。また Matsukata らによってパラジウムとジルコニアを少量添加した酸化鉄による水素製造能力の強化が報告されている[28]。

1.4 擬似移動層型反応器の導入

本研究ではOtsukaらによって開発された酸化鉄材料を対象とし、この材料の水素による還元を用いた水素貯蔵および鉄の水蒸気による再酸化を用いた水素製造の方法を検討する。酸化鉄材料に対する添加物等によって、材料の活性や耐久性を向上させることは、Otsukaらによってなされてきたが、われわれはこの材料を用いた水素貯蔵の方法を、化学工学的なアプローチから適切な反応器の設計をもって材料の能力を生かそうというものである。本節では本研究で取り扱う水素貯蔵反応すなわち水素による酸化鉄の還元反応に対し、一般的な固定床型反応器を用いた場合に予想される不具合を示し、擬似移動層型反応器を利用することの提案および概念設計を示す。

固定床反応器は現在一般的に利用される反応器であるが、特に今回取り扱う反応系のような気固反応については、あまり大規模な反応器を用いて行ってしまうと、反応器内の固体の反応状態について時間・位置による分布を持つ形になってしまう。また、気相反応ガスの流量に比べ反応速度が速い場合には、リアクションフロントが顕著に存在することとなる。反応器内の反応速度分布の例をFigure 1.4に示す。この場合反応器内部で反応が起きているのはリアクションフロントの存在する部分のみであって、リアクションフロントの未だ到達していない反応器後半部分については反応に関与していないといえる。それどころか、反応器が無駄に長いことは圧力損失をうむことから避けたいものである。また、反応器の前半部分もリアクションフロントが通過した後には反応に関与していない。このことは入り口付近の固体の反応が十分に終了したことを示しており、またこのように十分に反応が終了した後も反応ガスにさらされることは試料の劣化を招くことになる。特に本研究における水素貯蔵反応は、酸化鉄の水素による還元反応をもって達成される。このとき、十分に還元された入り口付近の鉄試料が延々と水素ガスにさらされ続けることは、試料の過還元による焼結を招き、還元・再酸化の繰り返しのうちに性能を落としていくことになる可能性がある。また、水素貯蔵時での反応器後半部分の試料に着目すれば、リアクションフロントの部分で導入された水素は水蒸気へ転化してしまうことから、反応器の後半に流れてくるガスは水蒸気を多く含むものとなっている。したがって、いまだ還元されていない酸化鉄が水蒸気にさらされている状態となり、この

ことも試料の劣化を招くものといえる。本試料はサイクリックな利用による水素の貯蔵と製造を目的としているため、このような試料の劣化を招く操作では安定した水素貯蔵・製造の性能を維持することが困難である。

これらのことを踏まえて、本研究ではこの酸化鉄の還元を用いた水素貯蔵に対し擬似移動層型反応器の利用を提案する。移動層反応器についてはArisら[29]によって提案されたが、固相を動かすことによる、充填剤の摩耗や摩滅、振動による劣化、また固相の移動にエネルギーがかかるといった問題がある。これらの問題を改善するべく、擬似移動層反応器は次のような形での操作によって移動層反応器の役割を再現する。擬似移動層反応器では、ひとつの反応器を複数個に分け、それぞれの反応器に対するガス流路の切り替え操作を行う。この操作によって、不連続ではあるが流体の流れに対して固相を向流方向に擬似的に移動させることができ、移動層反応器と同じ効果を得ることができる。擬似移動層反応器についてはRayら[30]やKawaseら[31]によって報告がある。Figure 1.5にはRayらの提案した反応器を示す。この反応器では数本並べられた反応器に触媒と吸着剤を充填し、 $A \leftrightarrow B$ の反応を行う。はじめに“Feed”から成分Aを流し続け、反応器内でBへと転化する。ここで、少量のキャリアーガスが左の反応器から右の反応器へ向かって流れ、弱吸着成分であるBは“Product”から取り出される。反応が進行し“Feed”直下の反応器内の吸着剤に対しAが飽和する前に“Feed”および“Product”を左側の反応器に移す。この操作を繰り返すことで、上記のような反応における原料成分と生成物を分離しながら反応をさせることができる。またKawaseらの反応器(Figure 1.6)においても、Feedから導入された原料が反応し、吸着力の小さな物質は気相方向へ流れ、Raffinateから取り出される。逆に吸着力の大きい物質は固相方向に流れ、溶離剤を用いてExtractから取り出される。このように反応と分離を同時に行っている。

本研究で提案する擬似移動層型反応器は、両端をバルブによって開閉することのできるいくつかのコンパートメントを直列に接続したかたちで構成される。これに対し先頭のコンパートメントから順に水素が導入され、反応器内で水素から転化した水蒸気を N 番目のコンパートメント出口から流出させる。ここで先頭のコンパートメント内部の酸化鉄が十分に還元され、リアクションフロントが下流に移動した後、先頭のコンパートメントのバルブは閉じられ、水素ガスは二番目のコンパートメントの入り口より導入される。それと同時に N 番目のコンパートメント出口は $N+1$ 番目のコンパー

トメントにつながれ、 $N+1$ 番目のコンパートメントの出口から水蒸気が排出される。この反応器においては、クロマト反応器の概念は含まず、気相の流路操作によって固相と擬似的に向流接触させることを目的とした操作をもって擬似移動層型反応器と呼ぶ。この反応器の利用によって入口付近の材料の水素への過剰な暴露や出口付近の材料の水蒸気への過剰な暴露、また大きな反応器による圧力損失等の問題が軽減され、この材料の効率的な繰り返し利用ができるものと考えている。

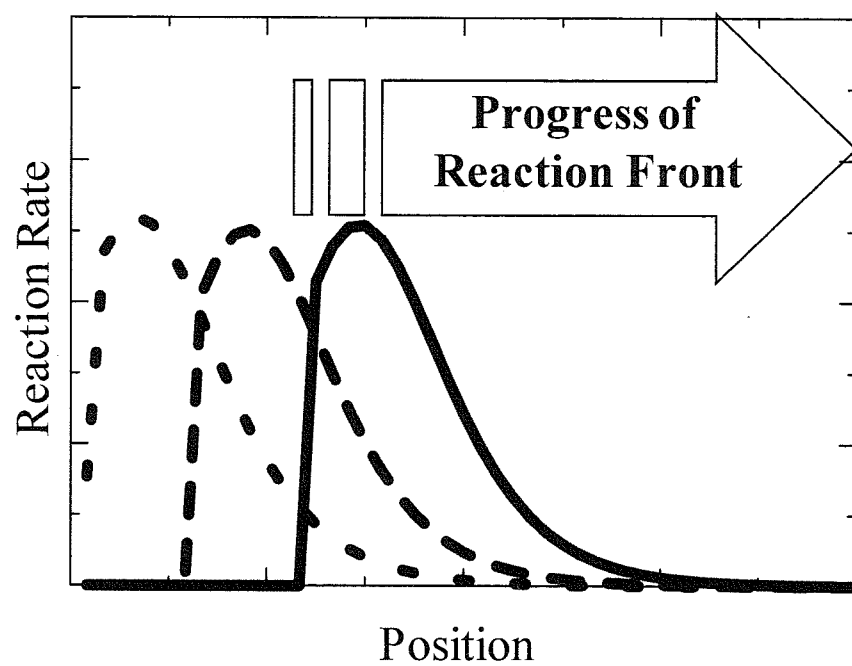


Figure 1.4 固定床反応器内におけるリアクションフロントのモデル図

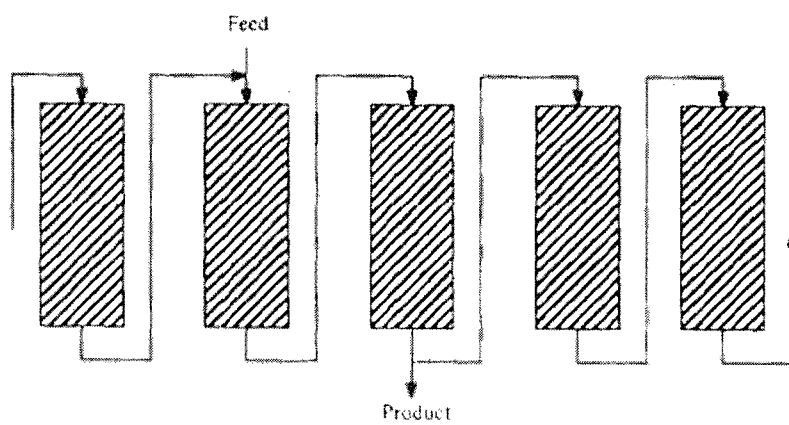


Figure 1.5 Ray らによる擬似移動層反応器

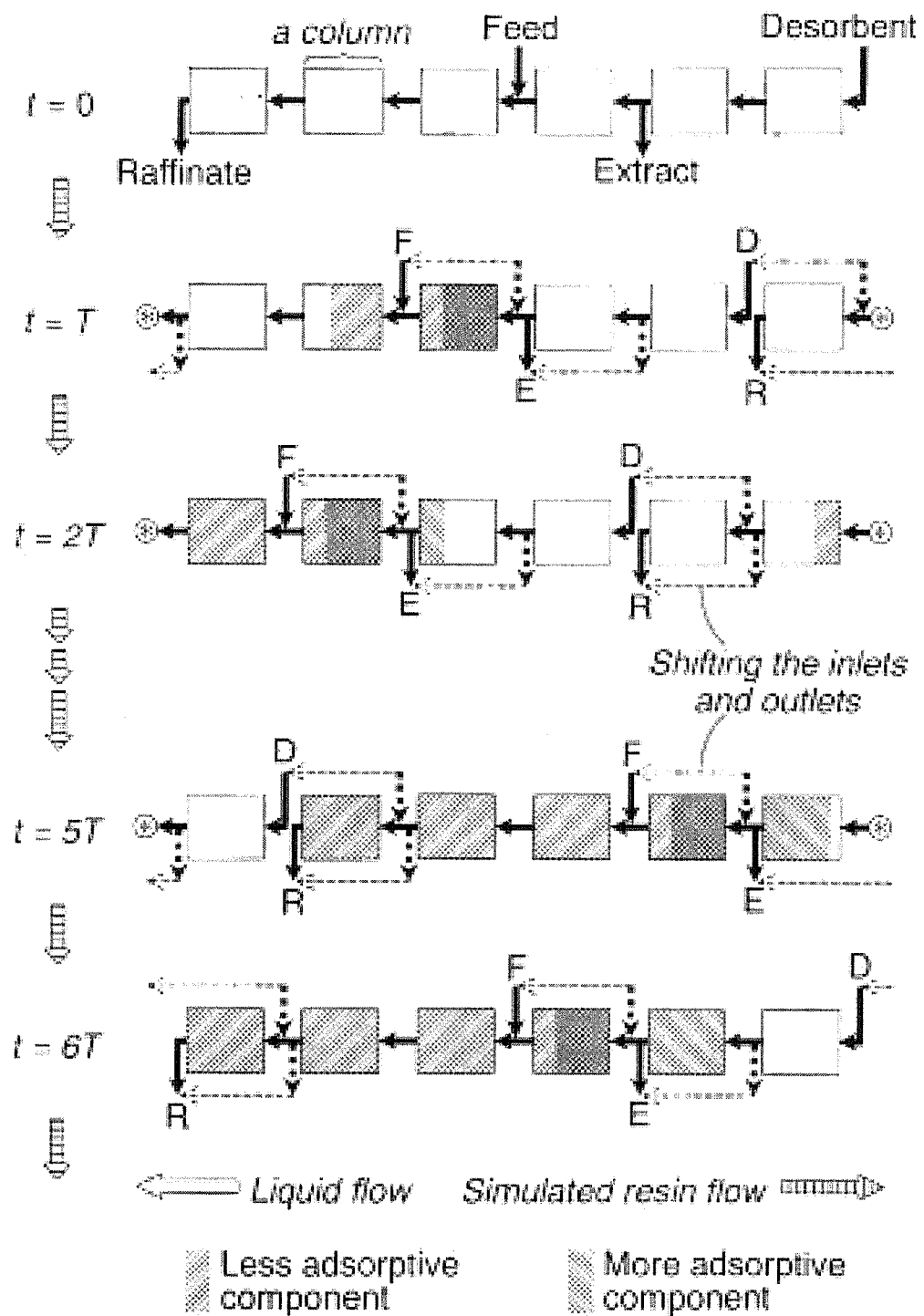


Figure 1.6 Kawase らによる疑似移動層反応器

1.5 まとめ

本論文では、酸化鉄の還元・再酸化を利用した水素貯蔵のための反応器設計を、材料酸化鉄のサイクリックな利用を念頭に置き、材料の有効利用を目指した擬似移動層型反応器の設計を目的とする。本反応系のような気固反応のケミカルサイクルとしての利用に対する擬似移動層反応器の適用例は少なく、材料劣化を防ぐための反応器設計として擬似移動層型反応器を提案することは意義のあることだと考える。設計には酸化鉄の水素還元および鉄の水蒸気酸化についての速度論的解析が必要となり、反応の定式化を行う必要がある。これは本反応器を設計するためのみならず、反応の詳細を知るための一つの手がかりとなり、知識の蓄積を与えるものとして意義のあるものだと考える。

本論文の構成は以下のようになり、水素による酸化鉄の還元反応および水蒸気による鉄の酸化反応の速度論的解析を行い、それによって得られた速度式を用いて計算機を用いた数値計算から反応器設計を行った。

第一章 序論

本章では、近年の水素エネルギーシステムへの注目を概観し、その中での水素貯蔵技術の役割、また他の水素貯蔵技術を紹介した。さらに本研究で用いる酸化鉄材料について、Otsuka らの研究を筆頭に、いくつか紹介した。また擬似移動層型反応器の紹介と、本研究で想定している擬似移動層型反応器の概念を示した。

第二章 酸化鉄の還元反応

ここでいう酸化鉄の還元反応は、鉄の水蒸気による酸化反応を逆反応とした可逆反応としてではなく、不可逆反応としての水素による酸化鉄の還元反応を指し、この反応の反応モデルを推定し、また反応の温度依存性を検討することで、速度論的解析を行った。

第三章 鉄の酸化反応

第二章での酸化鉄の還元反応の逆反応として、水蒸気による鉄の酸化反応について、これも不可逆反応として、反応モデルの検討および速度論的解析を行った。また、第二章と第三章で得られたそれぞれの速度式を加え合わせることで、可逆反応として、本反応を取り扱うこととした。

第四章 擬似移動層型反応器の設計

第二章、第三章から得られた反応速度式を用いて、計算機を用いた数値計算によって、擬似移動層型反応器を設計した。

第五章 総括

本論文を総括した

第二章 酸化鉄の水素による還元反応

2.1 緒言

擬似移動層型反応器を設計する上で、酸化鉄試料の水素による還元反応の速度論的解析を行い、反応速度式の数学的な表現を行う必要がある。Otsuka らによって試料の水素貯蔵・発生 の量および速度の見積もりはなされているものの、水素貯蔵量および生成量は時間的な平均値によっている。しかし実際に反応器の設計を行い、最適な反応操作を目指す上では反応の速度論的解析が不可欠である。

本章ではまず以下に示す酸化鉄試料の水素による還元反応



についてモデルの検討および速度論的解析を行った。方法としては、還元反応中の酸化鉄試料重量を熱重量計(TG)によって測定し、その重量経時変化から反応速度を検討する。Figure 2.1 に装置図を示す。本装置内において、逆反応の影響を無視できる条件下すなわち、純粋に酸化鉄の水素による還元反応のみを観測することのできる条件下にする必要があるが、このことは微量重量の酸化鉄試料に対し不活性ガスで希釈した水素を大流量で供給することで達成した。また、反応において酸化鉄試料の重量は還元されることで減少することになるが、この減少量はすべて酸化鉄中の酸素原子が水素によって引き抜かれて鉄となることで引き起こされるものとして反応の推移を観測した。

本反応は典型的な気固反応であるが、反応のモデル化については上述した TG 内での反応実験および重量変化の追跡を、等温条件下において行い、気固反応に対し多く提案されているモデルのなかでも一般的に利用されている未反応核モデルへの適用を試みた

速度論的解析については、まずモデルの適用可能温度域の検討をさまざまな温度条件

下における等温反応実験から確認し、熱重量計を用いた速度論的解析の一つである Kissinger 法[32][33]を用いて検討する。Kissinger 法については、非等温的方法の中のピーク法のひとつで、定速昇温下において得られる熱分析曲線のピーク温度およびそのときの昇温速度を用いて活性化エネルギーを求めるものである。

その結果から、擬似移動層型反応器の設計において必要となる、酸化鉄の水素による反応速度式を不可逆反応とみなした形で提示する。

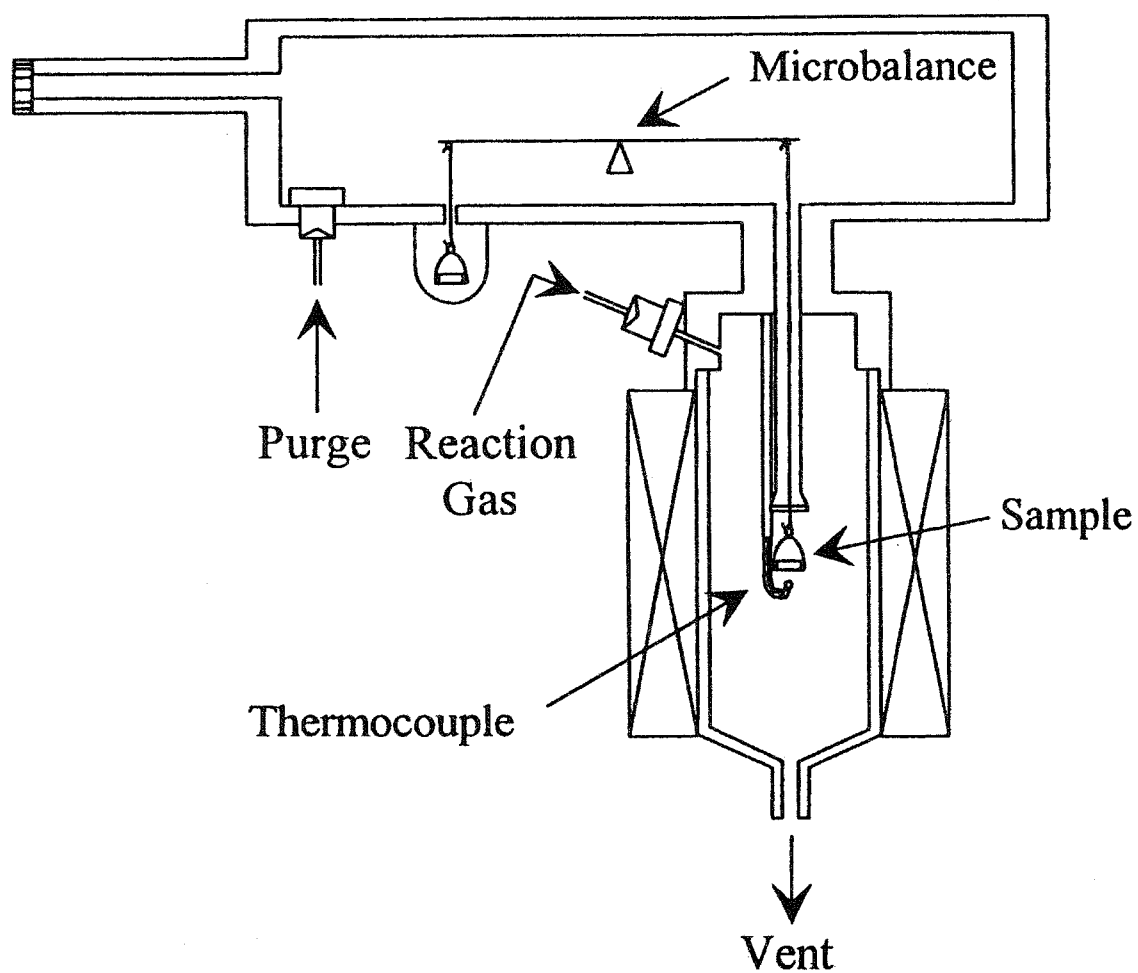


Figure 2.1 TG の内部図

2.2 反応モデルの検討

2.2.1 実験

酸化鉄試料は Ni と Cr を Fe に対し 5 mol-%ずつ含むもの(90 mol-% $\text{FeO}_{1.5}$ – 5 mol-% NiO – 5 mol-% $\text{CrO}_{1.5}$; International patent - WO2004/002881)であり、UCHIYA Thermostat Co.より購入した。毎回の実験について、この試料約 1.0×10^{-5} kg (10 mg) を TG (Shimadzu TGA-50)内において、常圧・等温下での反応実験を行い、反応中の試料重量を測定した。また反応温度は 673 K (400 °C)、流通ガス総流量は $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (50 mL $\cdot$ min $^{-1}$)とした。実験系の概略は Figure 2.2 に示した。

本実験において、酸化鉄試料は初期状態である Fe_2O_3 (hematite)から水素による還元によって Fe (metallic iron)となり、それに続く水蒸気による再酸化によって Fe_3O_4 (magnetite)を得るが、その後の還元・再酸化のサイクルは、Figure 2.3 に示すように magnetite と metallic iron の間でのサイクルであるため、初期の hematite からの還元・再酸化のサイクルは前処理とみなし、還元時の重量測定には二サイクル目のものを用いた。反応のスキームは、一サイクル目還元を水素分圧 8.1×10^4 Pa (80 mol%)、再酸化を水蒸気分圧 5×10^3 Pa (5 mol%)で行い、それに続き二サイクル目還元を水素分圧 2.0, 4.1, 6.1, 8.1×10^4 Pa (20, 40, 60, 80 mol%)のそれぞれにおいて十分に還元が終了するまで行った。流通ガスの希釈はすべて窒素ガスで行った。

以下に実験条件等を一覧し、Figure 2.3 に実験手順を概略する。

- 酸化鉄試料: 90 mol-% $\text{FeO}_{1.5}$ – 5 mol-% NiO – 5 mol-% $\text{CrO}_{1.5}$ (UCHIYA Thermostat Co.)
- 試料重量(as hematite): 1.0×10^{-5} kg (10 mg)
- 流通ガス総流量: $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (50 mL $\cdot$ min $^{-1}$)
- 希釈ガス: 窒素
- 反応温度: 673 K (400 °C)
- 一サイクル目還元での水素分圧: 8.1×10^4 Pa (80 mol%)

- 一サイクル目還元時間:1200 s
- 一サイクル目再酸化での水蒸気分圧: 5×10^3 Pa (5 mol%)
- 一サイクル目再酸化時間:900 s
- 二サイクル目還元(重量変化測定)での水素分圧:2.0, 4.1, 6.1, 8.1×10^4 Pa (20, 40, 60, 80 mol%)の四種
- 二サイクル目還元時間:それぞれ十分に還元されるまで

2.2.2 結果と考察

Figure2.4 に四種類の水素分圧下における二サイクル目還元時での酸化鉄試料の重量減少測定結果を示す。すべての水素分圧下において試料重量は減少し、還元が進行していることが分かるが、その速度は水素分圧に依存していることがわかる。また最終的に到達する酸化鉄試料の重量は水素分圧に関係なく約 7.5×10^{-6} kg (7.5 mg) となっており、完全な還元が達成されていないことが分かる。またこの値から計算される水素の貯蔵量は $1.1 \text{ mol-H}_2 \cdot \text{mol-Fe}^{-1}$ であり、完全に還元された場合の貯蔵量($1.3 \text{ mol-H}_2 \cdot \text{mol-Fe}^{-1}$)を下回るが、この値はTakenakaら[34]の結果と一致している。

これらの結果を、気固反応におけるモデル化に多く用いられる未反応核モデルへのフィッティングを試み、水素による還元反応をモデル化する。未反応核モデルにおいては反応を「ガス境膜内拡散」「生成物層内拡散」「未反応核表面での反応」の三つの直列過程とし、それぞれを律速段階とした場合における反応時間に対し固体の転化率の関係式が導かれる(式(2-1)-(2-3))。またそれらは、当てはまるモデルにおいて直線になるように導かれたものである[35]。

$$t/t^* = f_{FDC}(X) = X \quad ; \text{ガス境膜内拡散律速} \quad (2-1)$$

$$t/t^* = f_{ADC}(X) = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \quad ; \text{生成物層内拡散律速} \quad (2-2)$$

$$t/t^* = f_{RC}(X) = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad ; \text{ 反応律速} \quad (2-3)$$

Figure 2.5(a)-(b) には今回得られた実験結果をガス境膜内拡散律速および生成物層内拡散律速における式を用いてプロットしたものを示す。この結果から良好な直線性は得られずこれらが律速段階であるとは考えられないことがわかる。しかし Figure 2.5(c)での反応律速の式によるプロットからはすべての水素分圧下において十分な直線性が得られた。このことから、本実験で用いた酸化鉄試料の水素による還元反応が、未反応核モデルで表現され、反応律速の条件下で反応が進むとわかった。

反応時間と転化率の関係は式(2-3)で表わされるが、ここでそれぞれの直線の傾き($1/t^*$)は各水素分圧下での見かけの反応速度定数である。Figure 2.6 には $1/t^*$ の水素分圧依存性を示した。この結果から水素分圧に対し見かけの反応速度定数は直線の関係性を示すことがわかり、またこのことからその関係を式(2-4)であらわす。この結果から、酸化鉄試料の水素による還元反応速度が水素分圧に対して一次の依存性をもつことがわかった。

$$1/t^* = k_{-}P_{H_2} \quad (2-4)$$

この結果から以下に本反応の反応速度式を、酸化鉄試料の酸化数変化としての反応速度(酸化数の減少速度)および水素分圧変化としての反応速度(水素の消費速度)として導出する。式(2-3)を微分し式(2-4)を用いて見かけの反応速度定数を代入することで、転化率の変化速度としての反応速度は以下の形にあらわされる。またこのことから、本反応が水素分圧に一次の依存性を示すことと同時に酸化鉄の未還元率にも依存していることがわかる。

$$\frac{dX}{dt} = 3k_{-}P_{H_2}(1 - X)^{2/3} \quad (2-5)$$

また本研究において酸化鉄試料の還元進行度としての転化率は、酸化鉄試料の平均酸化数および上限酸化数を用いて次の式(2-6)のように定義する。本研究において上限酸化数は通常 magnetite の酸化数を用いるものとする。

$$X = \frac{m_h - m}{m_h} \quad (2-6)$$

式(2-5)および(2-6)より酸化鉄試料の酸化数変化としての反応速度は、水素分圧と酸化鉄の酸化数を用いて以下のようにあらわされる。

$$\frac{dX}{dt} = 3k_{-P_{H_2}} (m/m_h)^{2/3} \quad (2-7)$$

さらに式(2-6)から酸化鉄の酸化数変化としての反応速度式は以下のようにあらわされる。

$$r_{m-} = \frac{dm}{dt} = -3k_{-m_h} P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} \quad (2-8)$$

水素分圧変化としての反応速度すなわち水素の消費速度については、転化率を単位体積あたりに存在する鉄原子あたりに消費された水素の量とし

$$X = \frac{C_{H_2}/4}{C_{Fe}/3} \quad (2-9)$$

以下のように水素量を水素分圧に書き換える。

$$P_{total} - P_{H_2} = C_{H_2} RT \quad (2-10)$$

これらを式(2-7)に代入することで水素分圧の変化速度としての反応速度の表現が可能となる。

$$r_{p-} = \frac{dP_{H_2}}{dt} = -4k_- C_{Fe} P_{H_2} RT (m/m_h)^{2/3} \quad (2-11)$$

また単位鉄量あたりの水素消費速度としての反応速度は以下のようにあらわされる。またこれは単位鉄あたりへの水素貯蔵速度ということになる。

$$r_- = \frac{1}{C_{Fe}} \frac{dC_{H_2}}{dt} = 4k_- P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} \quad (2-12)$$

以上のことから、酸化鉄と水素が不可逆的に還元反応を起こした場合の反応速度式を、酸化鉄の酸化数および水素分圧であらわすことができた。

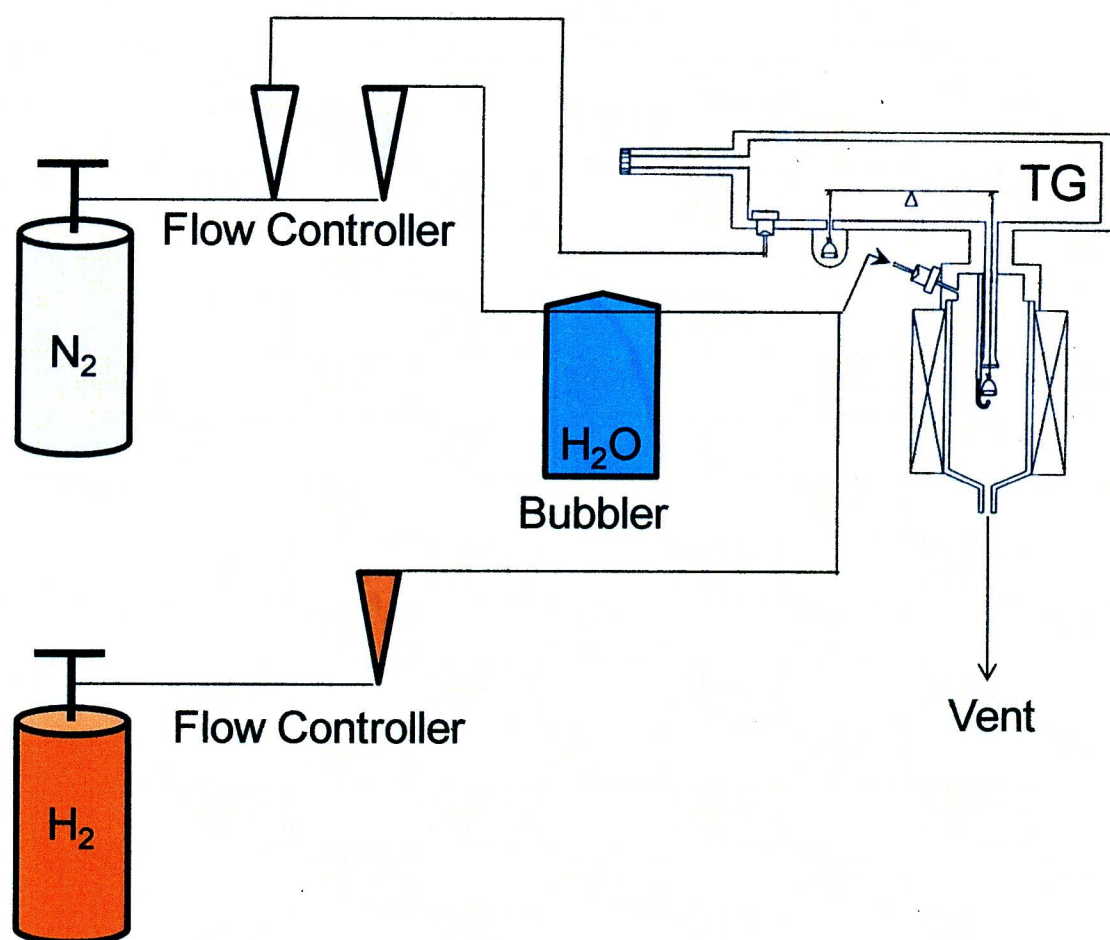


Figure 2.2 実験系概略図

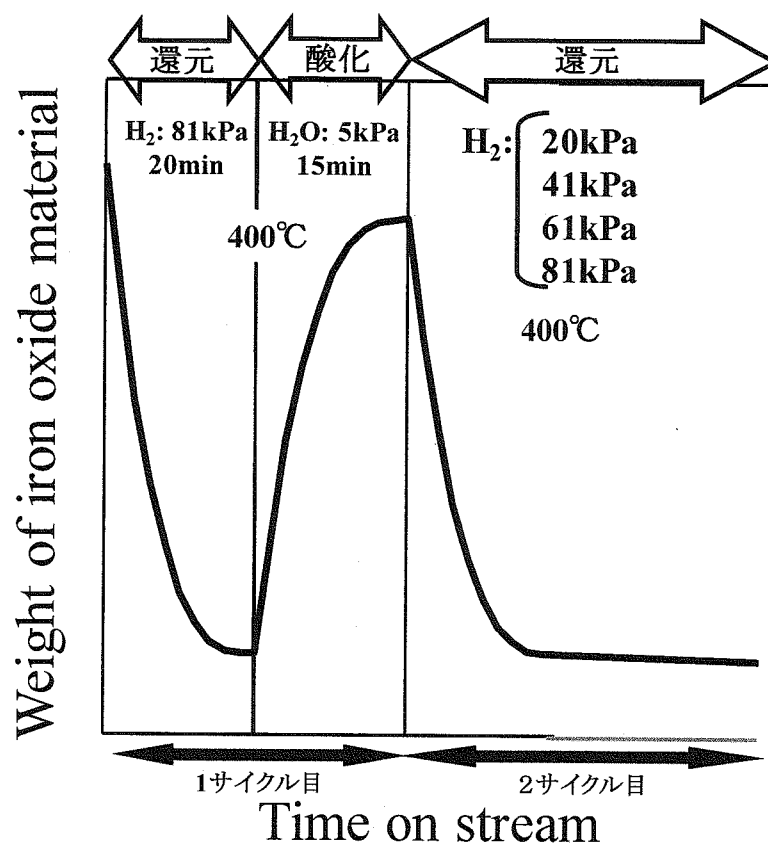


Figure 2.3 400°Cにおける等温還元反応実験のスキーム図

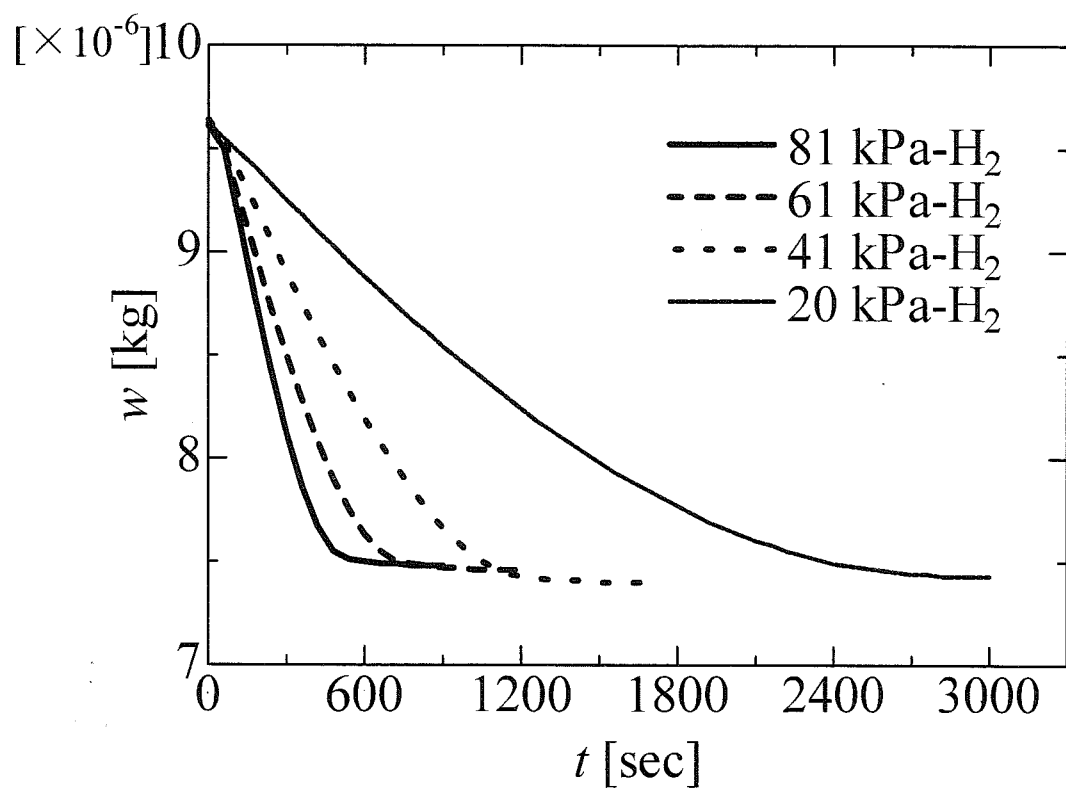


Figure 2.4 等温還元反応実験における試料重量変化の実験結果

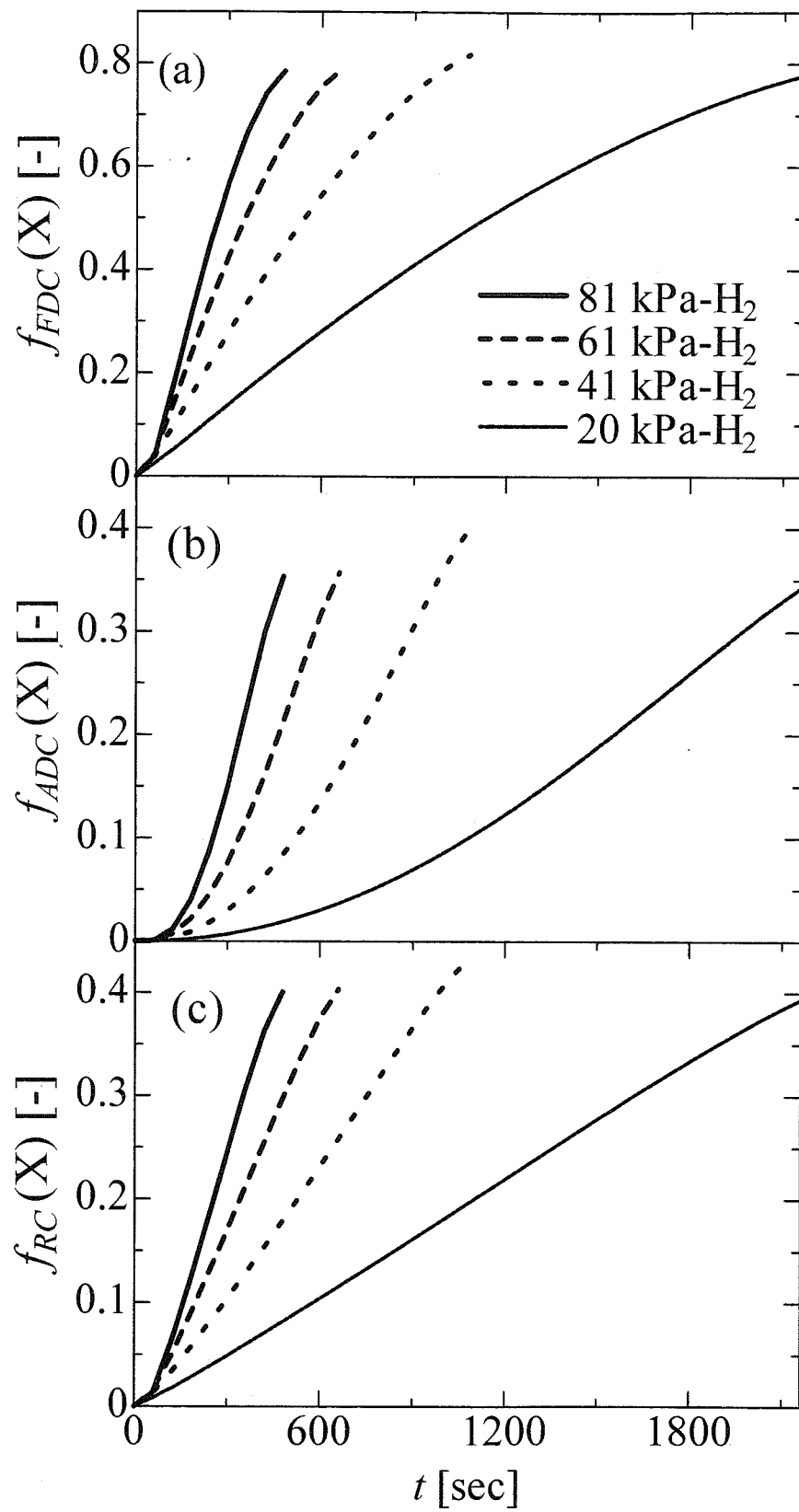


Figure 2.5(a)-(c) 未反応核モデルをもちいたフィッティング結果

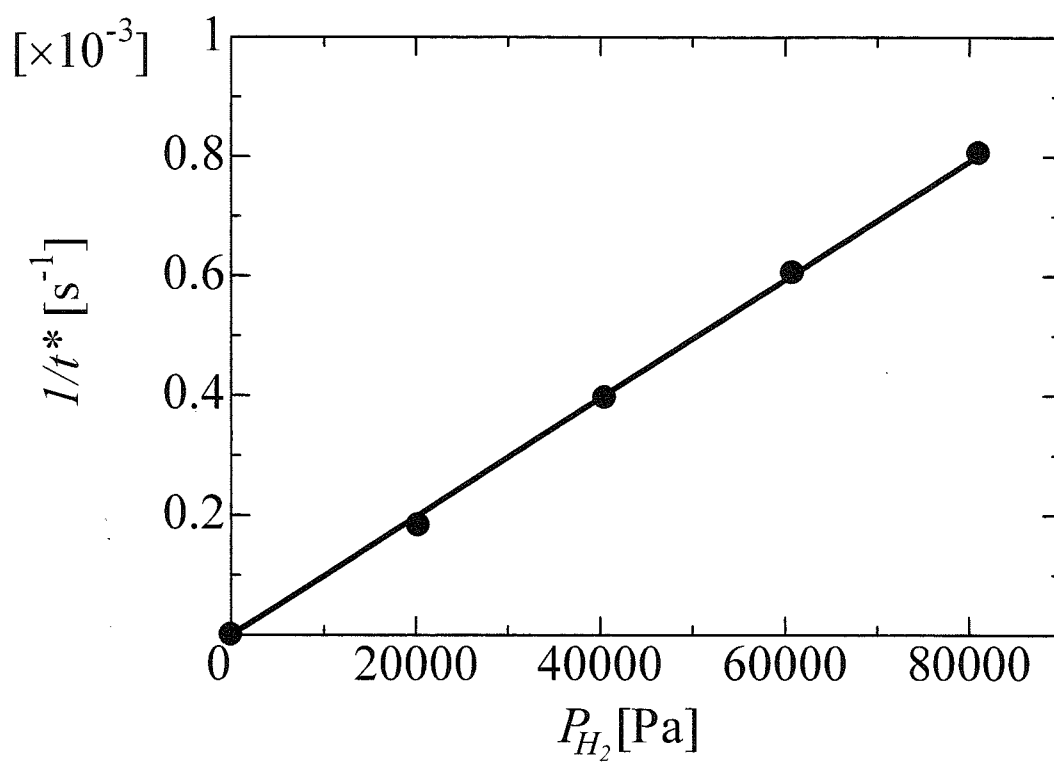


Figure 2.6 みかけの反応速度定数の水素分圧依存性

2.3 反応の温度依存性の検討

2.3.1 理論

本章 2.2 節より酸化鉄試料の水素による還元反応が未反応核モデルの反応律速として表現でき、そのときの反応速度式は式(2-5)のようになった。

$$\frac{dX}{dt} = 3k_- P_{H_2} (1-X)^{2/3} \quad (2-5)$$

ここでの反応速度定数 k_- の温度依存性が一般的な Arrhenius 型を示すとする以下のようにあらわされる

$$k_- = A_{r-} \exp\left(-\frac{E_{r-}}{RT}\right) \quad (2-13)$$

ここで固体の未反応率を含めた反応への寄与の項を簡略化のため

$$3(1-X)^{2/3} = f(X) \quad (2-14)$$

とおくと、式(2-5)は以下のようにあらわされる。

$$\frac{dX}{dt} = A_{r-} P_{H_2} \left[\exp\left(-\frac{E_{r-}}{RT}\right) \right] \cdot f(X) \quad (2-15)$$

一定速度で昇温したときの昇温速度は

$$\frac{dT}{dt} = \psi \quad (2-16)$$

のようにあらわされ、式(2-15), (2-16)から定速昇温下における固体の転化率の温度変化による変化は、式(2-17)であらわされる

$$\frac{dX}{dT} = \frac{A_r P_{H_2}}{\psi} \left[\exp\left(-E_r/RT\right) \right] \cdot f(X) \quad (2-17)$$

またある温度 T_p において転化速度すなわち還元速度は最大値を示すことからその温度における微分係数はゼロになる。

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dX}{dT} \right) = \frac{d}{dT} \left[\frac{A_r P_{H_2}}{\psi} \left\{ \exp\left(-E_r/RT\right) \right\} \cdot f(X) \right] = 0 \quad \text{at } T = T_p \quad (2-18)$$

したがって以下の式が導出される

$$\frac{E_r}{RT_p^2} + \frac{A_r P_{H_2}}{\psi} \left[\exp\left(-E_r/RT\right) \right] \cdot \left| \frac{df(X)}{dX} \right|_{T=T_p} = 0 \quad (2-19)$$

ただし

$$\frac{df(X)}{dT} = \frac{df(X)}{dX} \cdot \frac{dX}{dT} = \frac{df(X)}{dX} \cdot \frac{A_r P_{H_2}}{\psi} \left[\exp\left(-E_r/RT\right) \right] \cdot f(X) \quad (2-20)$$

とする。

また、式(2-19)から A_r は以下の式のように変形することで得ることができる。

$$A_{r-} = \frac{-\psi E_{r-}}{P_{H_2} R T_p^2 \left[\exp\left(-E_{r-}/RT\right) \right] \cdot \left| \frac{df(X)}{dX} \right|_{T=T_p}} \quad (2-21)$$

ただし式(2-21)の右辺分母にある $f(X)$ の微係数は式(2-14)を微分することで以下のように得る。

$$\left| \frac{df(X)}{dX} \right|_{T=T_p} = -2 \left(1 - |X|_{T=T_p} \right)^{1/3} \quad (2-22)$$

また式(2-19)を変形し

$$\frac{\psi}{T_p^2} = -\frac{A_{r-} P_{H_2} R}{E_{r-}} \cdot \left| \frac{df(X)}{dX} \right|_{T=T_p} \exp\left(-E_{r-}/RT\right) \quad (2-23)$$

とし、両辺の対数をとることで以下の式を得る。

$$\ln\left(\frac{\psi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_{r-}}{R} \cdot \frac{1}{T_p} + \ln\left(-\frac{A_{r-} P_{H_2} R}{E_{r-}} \cdot \left| \frac{df(X)}{dX} \right|_{T=T_p}\right) \quad (2-24)$$

この式を用い、複数の昇温速度 ψ においてピーク温度を測定し、それらについて $\frac{1}{T_p}$ に対する

$\ln\left(\frac{\psi}{T_p^2}\right)$ の直線プロットの傾きから活性化エネルギー E_r を決定し、式(2-21)から前指数項 A_r を決

定する。

ただしこの方法を用いる場合には、昇温還元中いかなる温度下においても反応のモデル式が変わらないことを前提とする。

2.3.2 実験

本章 2.2 節と同様に UCHIYA Thermostat Co.より購入した酸化鉄試料(90 mol-% $\text{FeO}_{1.5}$ – 5 mol-% NiO – 5 mol-% $\text{CrO}_{1.5}$)について約 1.0×10^{-5} kg (10 mg)を TGA (Shimadzu TGA-50)内において、常圧下、流通ガス総流量 $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)の条件下で反応実験を行った。実験系については本章 2.2 節とほぼ同様であるが、水蒸気の導入方法をバブラーからマイクロフィーダーによるものとした(Figure 2.7)。

まず前節で示した未反応核モデルの適用温度域検討のため、573, 623, 633, 723, 768 K (300, 350, 360, 450, 495 °C)における等温還元反応時の重量変化測定を行った。今回も初期状態である Fe_2O_3 (hematite)から一サイクルの還元・再酸化を経た Fe_3O_4 (magnetite)への処理を前処理とする。前処理還元は 9.1×10^4 Pa (90 mol%)の水素で、再酸化は 2.0×10^4 Pa (20 mol%)の水蒸気で行った。再酸化が充分進行したのちに TG 反応炉内を窒素気流中で前処理温度である 673K (400 °C)から目的温度まで変化させた。目的温度までの変化が達成されたのち、その温度で保持し水素ガスを導入し、重量変化を測定した。

また昇温還元反応(TPR)は以下のように行われた前処理条件は上と同様に、673 K (400 °C)の条件下で 9.1×10^4 Pa (90 mol%)の水素による還元を、 2.0×10^4 Pa (20 mol%)の水蒸気による再酸化を行い、その後室温付近まで反応炉内を冷却した。その間試料は窒素気流化におかれた。充分に温度が下がったのち、一定速度での昇温を開始するとともに水素を導入した。その後充分に還元が進行するまで、昇温還元中の重量変化を測定した。ここでも流通ガスの希釈はすべて窒素ガスで行った。

以下に実験条件等を一覧し、Figure 2.8 および Figure 2.9 に等温還元反応と昇温還元反応についてそれぞれの実験手順を概略する。

等温還元反応

- 酸化鉄試料: 90 mol-% $\text{FeO}_{1.5}$ – 5 mol-% NiO – 5 mol-% $\text{CrO}_{1.5}$ (UCHIYA Thermostat Co.)
- 試料重量(as hematite): 1.0×10^{-5} kg (10 mg)
- 流通ガス総流量: $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (50 mL $\cdot$ min $^{-1}$)
- 希釈ガス: 窒素
- 一サイクル目反応温度: 673 K (400 °C)
- 一サイクル目還元での水素分圧: 9.1×10^4 Pa (90 mol%)
- 一サイクル目還元時間: 1200 s
- 一サイクル目再酸化での水蒸気分圧: 2.0×10^4 Pa (20 mol%)
- 一サイクル目再酸化時間: 600 s
- 二サイクル目還元(重量変化測定)での反応温度: 573, 623, 633, 723, 768 K (300, 350, 360, 450, 495 °C)
- 二サイクル目還元での水素分圧: 8.1×10^4 Pa (80 mol%)
- 二サイクル目還元時間: それぞれ十分に還元されるまで

昇温還元反応(TPR)

- 酸化鉄試料: 90 mol-% $\text{FeO}_{1.5}$ – 5 mol-% NiO – 5 mol-% $\text{CrO}_{1.5}$ (UCHIYA Thermostat Co.)
- 試料重量(as hematite): 1.0×10^{-5} kg (10 mg)
- 流通ガス総流量: $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (50 mL $\cdot$ min $^{-1}$)
- 希釈ガス: 窒素
- 一サイクル目反応温度: 673 K (400 °C)
- 一サイクル目還元での水素分圧: 9.1×10^4 Pa (90 mol%)
- 一サイクル目還元時間: 1200 s
- 一サイクル目再酸化での水蒸気分圧: 2.0×10^4 Pa (20 mol%)

- 一サイクル目再酸化時間:600 s
- ニサイクル目還元(重量変化測定)での水素分圧: 5.1×10^4 Pa (50 mol%)
- ニサイクル目還元時間:それぞれ十分に還元されるまで
- ニサイクル目還元での昇温速度:0.050, 0.083, 0.17 K·s⁻¹ (3.0 °C·min⁻¹, 5.0 °C·min⁻¹, 10.0 °C·min⁻¹)

2.3.3 結果と考察

Figure 2.10 に等温反応実験における各温度下における重量の時間変化を示す。すべての温度条件下において Figure 2.4 に示した 673 K (400 °C) での結果とほぼ同様の酸化数まで減少していることがわかり、十分な還元が進行したと考えられる。また Figure 2.11 には未反応核モデルの反応律速の関係式である次式

$$t/t^* = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (2-3)$$

を用いてプロットしたものを示す。反応温度が 623 K (350 °C) 以上のものについては十分に直線に乗っていると考えられる。またすべての温度で観測される S 字型のプロットが 573 K (300 °C) のものについては顕著に表れているが、大きく直線から離れるものではなく、十分に直線で表現することのできる範囲だと考えられる。したがってこの温度域での反応モデルは未反応核モデルの反応律速を適用することが充分可能であると考えられる。

Figure 2.12(a), (b) には昇温還元時の温度に対する還元速度の変化および温度に対する材料酸化鉄の酸化数の変化を示す。各昇温速度下においてそれぞれのピークを示していることが分かる。また還元速度がほぼゼロに近づいたとき、等温下で十分に反応させた場合と同程度の値まで酸化数が減少していることがわかり、十分な酸化数の範囲での速度論的解析が可能なものと考えられる。得られた結果から Kissinger 法を用いて反応の活性化エネルギーおよび前指数項を

算出する。実験結果から得られた、それぞれの昇温速度下での還元速度がピークを示す温度を Table 2.1 に示した。これらと式(2-24)

$$\ln\left(\frac{\psi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_{r-}}{R} \cdot \frac{1}{T_p} + \ln\left(-\frac{A_{r-} P_{H_2} R}{E_{r-}} \cdot \left|\frac{df(X)}{dX}\right|_{T=T_p}\right) \quad (2-24)$$

を用い、 $\frac{1}{T_p}$ に対する $\ln\left(\frac{\psi}{T_p^2}\right)$ のプロットを行ったものを Figure 2.13 に示す。この直線の傾きに気体定数を乗じたものが活性化エネルギー E_r となる。本実験から得られた活性化エネルギーは $65.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ となった。既往の研究には Barnes らによる $54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [36] や Chen らによる $70.41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [37] があり、また Pineau らによる Review ではおおむね $60\sim 80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [38] であるとの報告がある。本実験においてもこれらの値とほぼ同程度の値となったことになる。得られた活性化エネルギーを用い、式(2-21)

$$A_{r-} = \frac{-\psi E_{r-}}{P_{H_2} R T_p^2 \left[\exp\left(-\frac{E_{r-}}{RT}\right) \right] \cdot \left|\frac{df(X)}{dX}\right|_{T=T_p}} \quad (2-21)$$

から前指数項 A_r をもとめたところ $1.31 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であった。

この値の妥当性を評価するため、等温反応実験での結果から得られた反応速度定数との比較を Figure 2.14 に示す。ここでは Kissinger 法によって求められた活性化エネルギーおよび前指数項を用いた場合の温度に対する反応速度定数の関係を実線で示し、また黒点のプロットについては、本章 2.2 節で行った 673 K ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) での等温反応実験の結果および本節での $573, 623, 633, 723, 768 \text{ K}$ ($300, 350, 360, 450, 495 \text{ }^\circ\text{C}$) での各実験結果における反応速度定数をそれぞれの温度に対してプロットしたものであるが、これらのプロットが直線上にのっていることから、これらの温度域での反応速度定数の温度依存性を十分に表現できていると考える。

したがって本章 2.2 節でえられた等温反応条件下での反応速度式

$$r_{m-} = -3k_- m_h P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} \quad (2-8)$$

$$r_{p-} = -4k_- C_{Fe} P_{H_2} RT (m/m_h)^{2/3} \quad (2-11)$$

$$r_- = 4k_- P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} \quad (2-12)$$

において、反応速度定数 k の温度の依存性が

$$k_- = A_{r-} \exp\left(-E_{r-}/RT\right) \quad (2-13)$$

であらわされることがわかり、それぞれの式について

$$r_{m-} = -3A_{r-} \left[\exp\left(-E_{r-}/RT\right) \right] m_h P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} \quad (2-25)$$

$$r_{p-} = -4A_{r-} \left[\exp\left(-E_{r-}/RT\right) \right] C_{Fe} P_{H_2} RT (m/m_h)^{2/3} \quad (2-26)$$

$$r_- = 4A_{r-} \left[\exp\left(-E_{r-}/RT\right) \right] P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} \quad (2-27)$$

とあらわされ、反応中の水素分圧、酸化鉄試料中铁の酸化数および温度のみの関数として表すことができた。

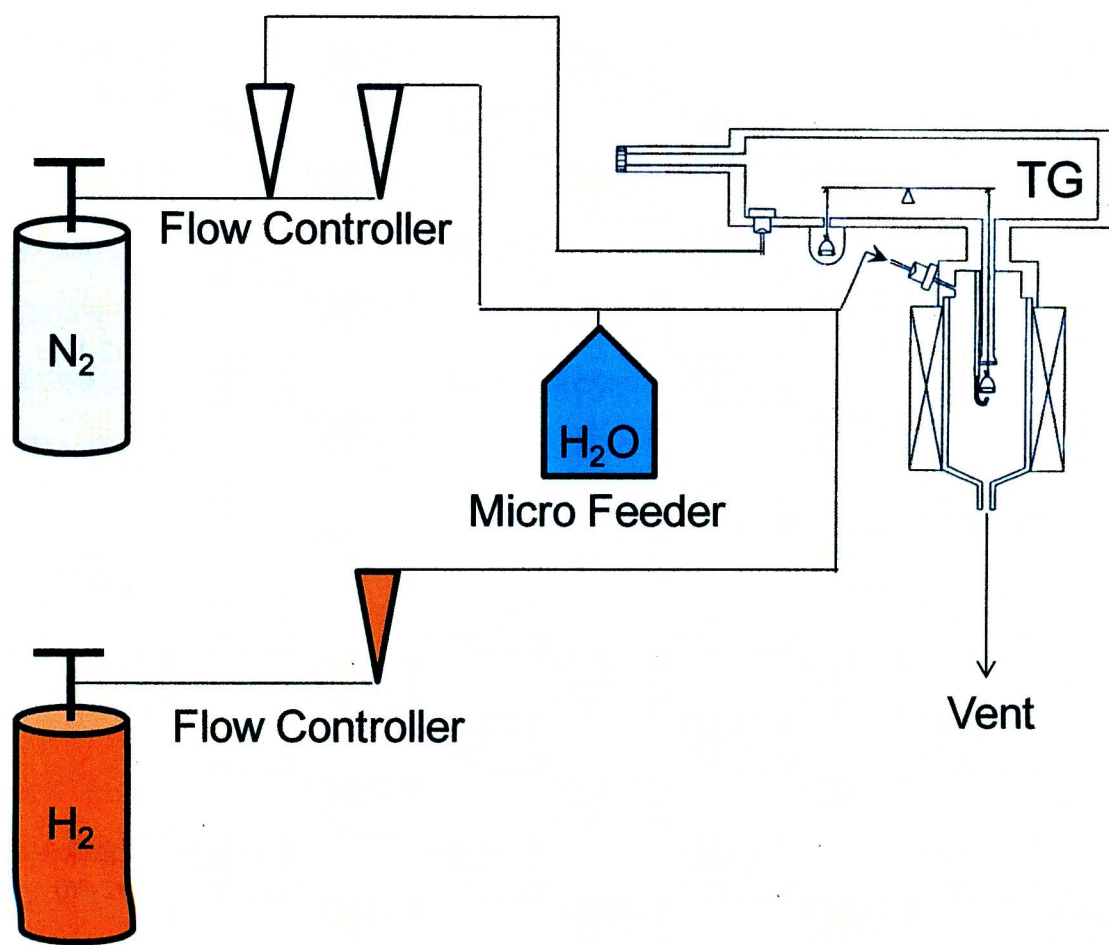


Figure 2.7 実験装置図

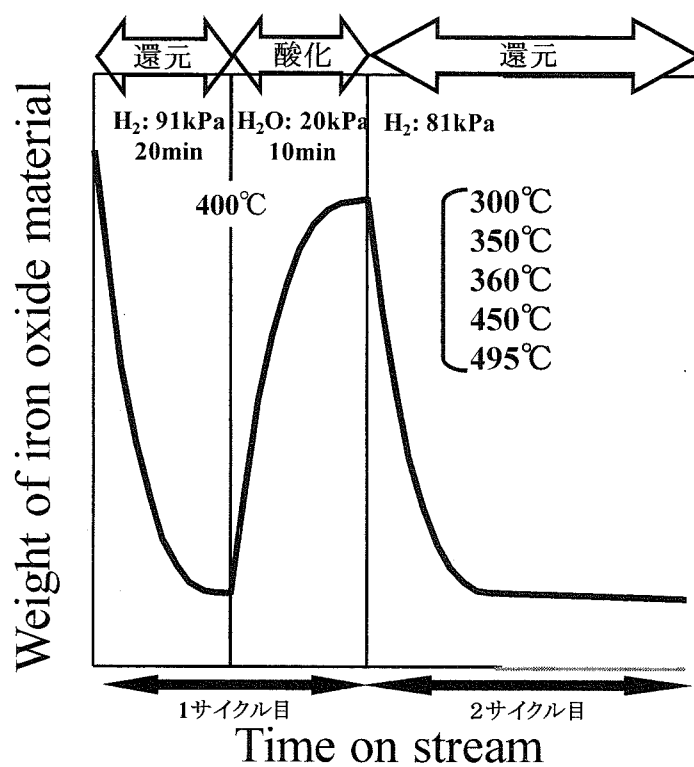


Figure 2.8 等温還元反応実験のスキーム図

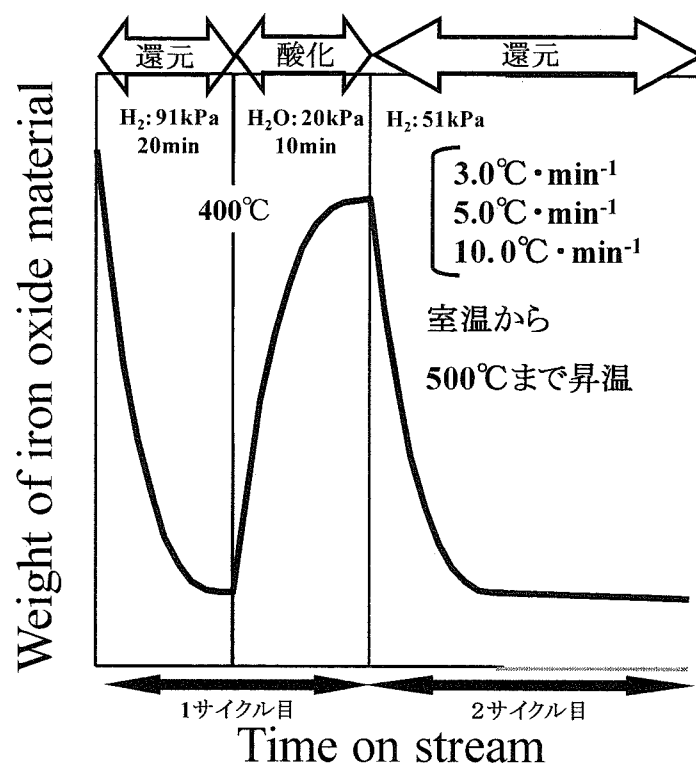


Figure 2.9 昇温還元反応実験のスキーム図

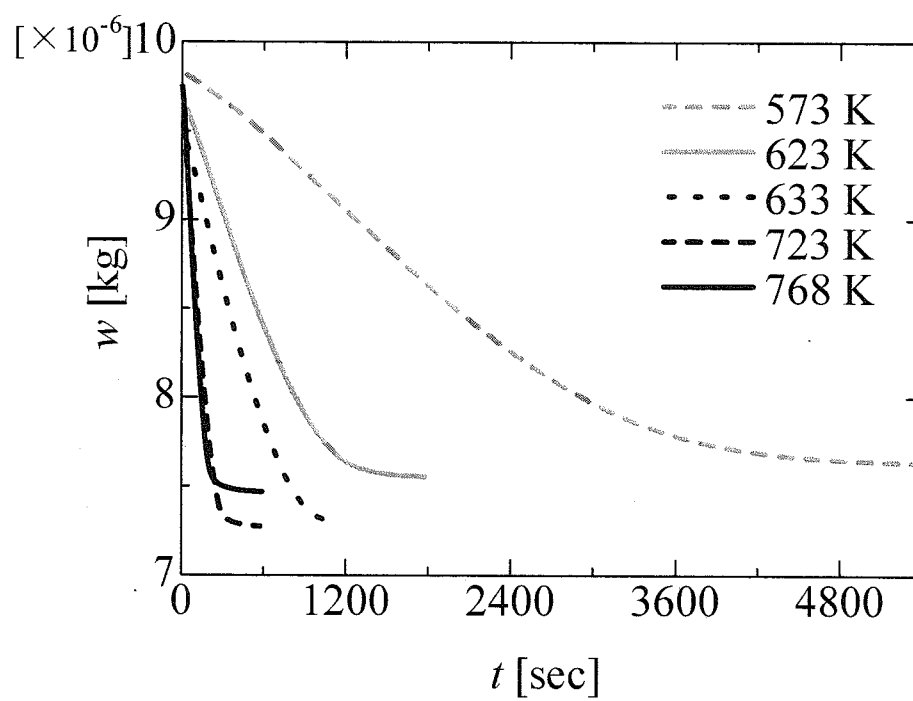


Figure 2.10 等温還元反応実験における試料重量変化

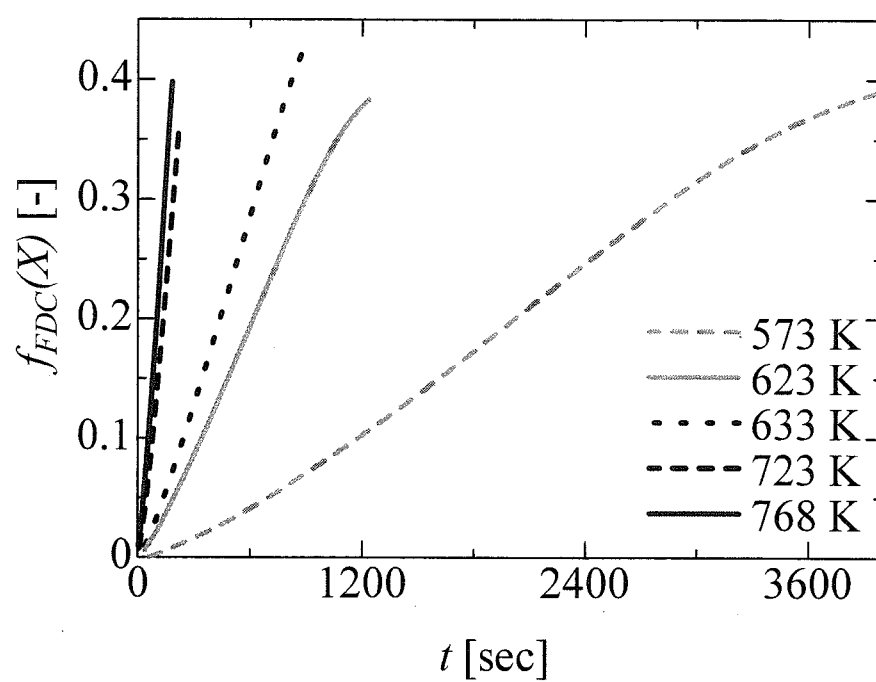


Figure 2.11 未反応核モデルをもちいたフィッティング結果

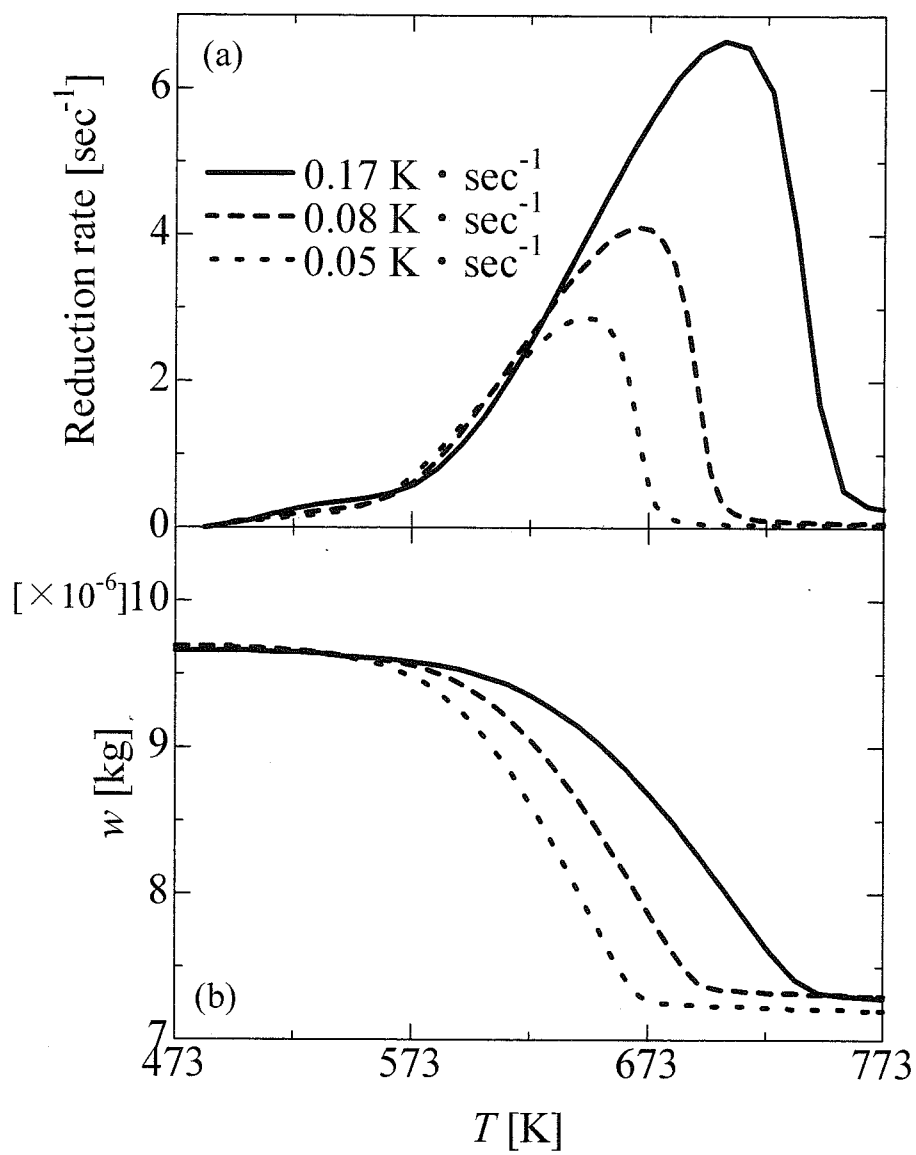


Figure 2.12(a),(b) TPR における温度に対する還元速度および試料重量の変化

	Run 1	Run 2	Run 3
$\psi [\text{K} \cdot \text{s}^{-1}]$	0.05	0.08	0.17
$T_p [\text{K}]$	646	669	705

Table 2.1 各昇温速度下における反応速度のピーク温度

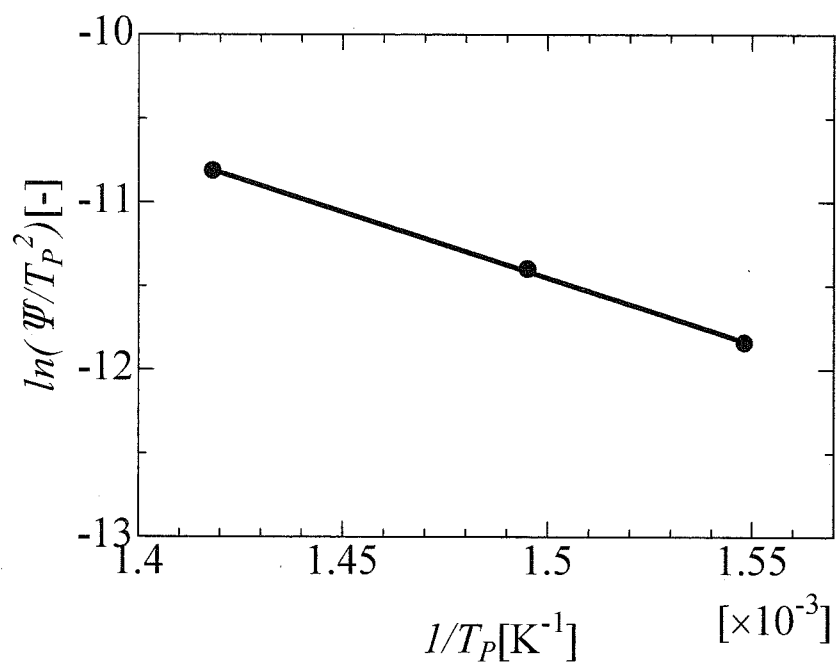


Figure 2.13 Kissinger 法にもとづいて活性化エネルギーをもとめるプロット

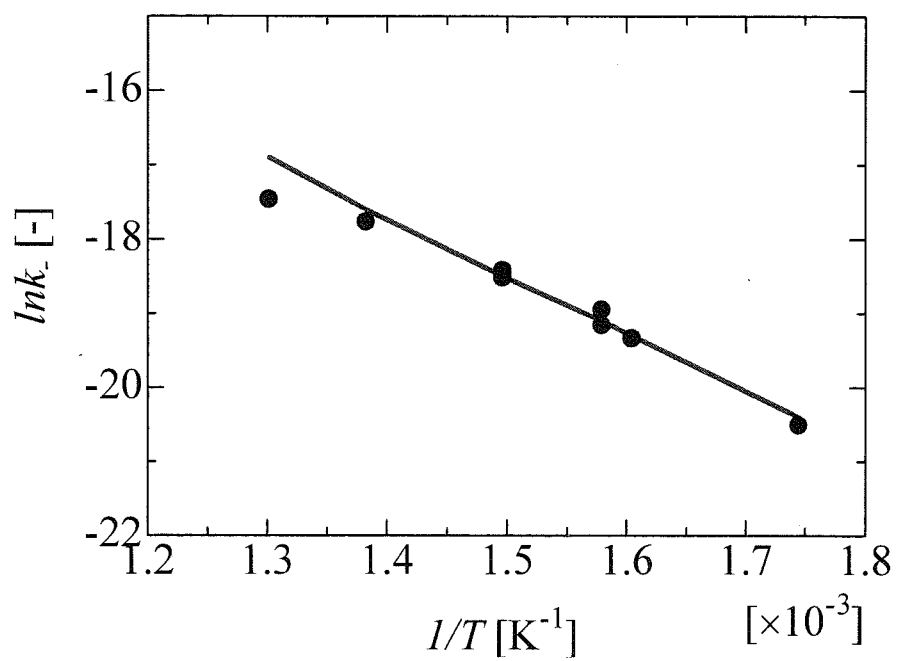


Figure 2.14 TPR によって求められた反応速度定数(直線)と、
等温還元反応実験によって得られた反応速度定数(黒点)の比較

2.4 結言

水素による酸化鉄の還元反応が、熱重量計(TG)を用いた等温反応実験における重量変化測定の結果から、反応温度 573 K (300 °C) から 768 K (495 °C) までの間では未反応核モデルの表面反応律速で十分にあらわすことが可能であることがわかった。

このときのみかけの反応速度定数と水素分圧の関係から、反応速度は水素分圧に対して一次で表されることを明らかにし、それに基づいた Arrhenius 型であらわされる反応速度定数について、Kissinger 法を用いた速度論的解析から反応の活性化エネルギー(E_r)と前指数項(A_r)について、それぞれ $65.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $1.31\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ という値を得た。

これらの結果から、不可逆反応とした場合の還元反応の反応速度式は以下のように水素分圧、鉄試料の酸化数および温度の関数としてあらわされた。以下に得られた反応速度式を、鉄試料の酸化数変化として、水素分圧の変化速度としておよび単位鉄量あたりの水素貯蔵速度(モルベース)として記述する。

$$r_{m-} = -3A_{r-} \left[\exp\left(-\frac{E_{r-}}{RT}\right) \right] m_h P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} \quad (2-25)$$

$$r_{p-} = -4A_{r-} \left[\exp\left(-\frac{E_{r-}}{RT}\right) \right] C_{Fe} P_{H_2} RT (m/m_h)^{2/3} \quad (2-26)$$

$$r_- = 4A_{r-} \left[\exp\left(-\frac{E_{r-}}{RT}\right) \right] P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} \quad (2-27)$$

第三章 鉄の水蒸気による酸化反応

3.1 緒言

第二章においては酸化鉄の水素による還元反応について、不可逆反応とみなした形でモデル化を行い、またその速度論的解析から反応速度式を数学的な表現を用いてあらわした。これに対し本章では、第二章で取り扱った還元反応の逆反応である、鉄の水蒸気による酸化反応



についてモデル化を行い、速度論的検討から温度依存性を検討したうえで反応速度式を数学的表現によってあらわす。方法については本章においても第二章と同様に TG を用いて、酸化中の試料重量を測定することで、反応の推移を観測した。また今回は試料重量が反応進行とともに増加することになるが、その重量変化は鉄原子に対し水蒸気から酸素原子が加わることによってのみ起こるものとしている。反応のモデルについては未反応核モデルを取り上げ、その適用を試みた。

速度論的解析については、反応モデルを決定した上で、さまざまな温度条件下での等温反応実験を行った結果から、その速度定数の温度依存性を検討した。

これらの結果から、鉄の水蒸気による酸化反応を不可逆反応とみなした上での、反応速度式を決定し、さらに、第二章での還元反応の反応速度式と合わせた形で、擬似移動層型反応器の設計に用いるための可逆反応としての反応速度式を決定する。

3.2 反応モデルの検討

3.2.1 実験

第二章における場合と同様、UCHIYA Thermostat Co.より購入した酸化鉄試料(90 mol-% $\text{FeO}_{1.5}$ – 5 mol-% NiO – 5 mol-% $\text{CrO}_{1.5}$; International patent - WO2004/002881)約 1.0×10^{-5} kg (10 mg)をTG (Shimadzu TGA-50)内において、常圧・等温下での反応実験を行った。反応温度は673 K (400 °C)、流通ガス総流量は $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (50 mL $\cdot$ min $^{-1}$)とした。実験系については第二章 2.3 節 (Figure 2.7) と同様である。

反応実験は、初期状態にある酸化鉄試料に対し前処理として 9.1×10^4 Pa (90 mol%) の水素での還元と 2.0×10^4 Pa (20 mol%) の水蒸気での再酸化を施し、二サイクル目の還元を 9.1×10^4 Pa (90 mol%) の水素で施した。そのようにして得られた Fe (metallic iron, 以下鉄試料)をスタートの状態とし、2.0, 2.6, 3.0, 4.1, 6.1, 8.1×10^4 Pa (20, 26, 30, 40, 60, 80 mol%)の水蒸気による二サイクル目の酸化反応における鉄試料の重量を測定した。また希釈ガスには窒素を用いた。

以下に実験条件等を一覧し、Figure 3.1 に実験手順を概略する。

- 酸化鉄試料: 90 mol-% $\text{FeO}_{1.5}$ – 5 mol-% NiO – 5 mol-% $\text{CrO}_{1.5}$ (UCHIYA Thermostat Co.)
- 試料重量(as hematite): 1.0×10^{-5} kg (10 mg)
- 流通ガス総流量: $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (50 mL $\cdot$ min $^{-1}$)
- 希釈ガス: 窒素
- 反応温度: 673 K (400 °C)
- 一サイクル目還元での水素分圧: 9.1×10^4 Pa (90 mol%)
- 一サイクル目還元時間: 1200 s
- 一サイクル目再酸化での水蒸気分圧: 2.0×10^4 Pa (20 mol%)
- 一サイクル目再酸化時間: 300 s
- 二サイクル目還元での水素分圧: 9.1×10^4 Pa (90 mol%)

- ニサイクル目還元時間:900 s
- ニサイクル目再酸化(重量変化測定)での水蒸気分圧:2.0, 2.6, 3.0, 4.1, 6.1, 8.1×10^4 Pa (20, 26, 30, 40, 60, 80 mol%)
- ニサイクル目再酸化時間:十分に酸化が終了するまで

3.2.2 結果と考察

Figure 3.2 に鉄試料の二サイクル目再酸化時における重量変化を示した。すべての条件化で試料の重量は増加している。またこれらの重量増加が Fe_3O_4 (magnetite)の状態で収斂することから、水蒸気による酸化がおきていると考えられる。またその反応速度はプロットの収斂の速度の違いから大きな水蒸気濃度を持つものほど早いということがわかる。

これらを未反応核モデルへのフィッティングを試みたものが Figure3.3(a)-(c)である。この結果からガス境膜内拡散律速の式である式(2-1)を用いた場合の結果である Figure3.3(a)がもっとも良好な直線性を示しているという結果を得た。しかし本反応系においてガス境膜内の拡散が律速となっている可能性は低く、反応の律速はあくまで表面反応速度にあり、この式の意味することは反応速度が固体の状態、つまり鉄試料の酸化状態に依存しない形であらわされるとするのが妥当であると考え。本章においては、反応器設計にかかわる反応速度式のモデル化を第一の目的としているため、反応の詳細なメカニズムの検討については今後の課題としたい。

式(2-1)においての転化率と反応時間の直線プロットの傾きに当たる $1/t_*$ は見かけの反応速度定数にあたるが、これの水蒸気分圧に対する依存性を検討する。通常のプロットをおこなった結果 Figure 3.4 のように高い水蒸気分圧になるにしたがって見かけの反応速度定数が収斂する形になっている。このことから本反応が一般的な Langmuir 型の吸着過程を前駆並行として経た反応であることを示唆し、その場合見かけの反応速度定数は次式であらわされる。

$$\frac{1}{t^*} = \frac{aP_{H_2O}}{1 + bP_{H_2O}} \quad (3-1)$$

ここで定数 a は反応速度定数 k と吸着平衡定数 K の積であり、 b は吸着平衡定数 K である。この場合、水蒸気分圧の逆数に対して見かけの反応速度定数の逆数をプロットすると直線になることになる。

$$\left(\frac{1}{t^*}\right)^{-1} = \frac{1}{a} \frac{1}{P_{H_2O}} + \frac{b}{a} \quad (3-2)$$

このプロットをしたのが Figure 3.5 である。この図から十分な直線性が得られたことにより鉄試料の水蒸気による酸化反応の見かけの反応速度定数は式(3-1)であらわすことができた。

式(2-1)および(3-1)から鉄試料の転化率変化としての反応速度式は以下のようにあらわされる。

$$\frac{dX}{dt} = \frac{aP_{H_2O}}{1 + bP_{H_2O}} \quad (3-3)$$

また本反応における転化率は鉄試料の初期酸化数である m_l を用いて次式であらわされる。

$$X = \frac{m - m_l}{m_h - m_l} \quad (3-4)$$

したがって、鉄試料の酸化数変化としての反応速度式は式(3-3), (3-4)を組み合わせることから次式であらわされる。

$$r_{m+} = \frac{dm}{dt} = (m_h - m_l) \frac{aP_{H_2O}}{1 + bP_{H_2O}} \quad (3-5)$$

また水素分圧の変化速度としての反応速度式については以下のように導出する。本反応系においては水蒸気が鉄を酸化し同時に自身が水素へと転化する反応が水蒸気と水素について等モルで起きているため水素分圧の変化速度はすなわち水蒸気分圧の変化速度と等しい。鉄試料の水蒸気酸化中での転化率は消費された水蒸気のマール濃度および鉄試料の充填密度を用いて以下のようにあらわされる。

$$X = \frac{3C_{H_2O}m_h}{4C_{Fe}(m_h - m_l)} \quad (3-6)$$

さらに消費された水蒸気のマール密度は水蒸気分圧を用いて以下のようにあらわすことができる。

$$P_{total} - P_{H_2O} = C_{H_2O}RT \quad (3-7)$$

本反応においては水蒸気 1 mol が反応し水素が 1 mol 生成する。また系内には他に気体が存在しないことから水蒸気分圧と水素分圧の和がすなわち全圧となる。

$$P_{total} = P_{H_2} + P_{H_2O} \quad (3-8)$$

以上の式 (3-3) に式 (3-6) - (3-8) を代入することで、水素分圧の変化速度としての反応速度式が以下のように導かれる。

$$r_{p+} = \frac{dP_{H_2}}{dt} = \frac{4C_{Fe}(m_h - m_l)RT}{3m_h} \frac{a(P_{total} - P_{H_2})}{1 + b(P_{total} - P_{H_2})} \quad (3-9)$$

また、充填されている鉄のモル量に対する水素の消費速度すなわち水素の貯蔵速度は以下のようにあらわされる。ただし酸化反応による貯蔵速度は実際には負の値であり、すなわち水素の放出速度に等しい。

$$r_+ = \frac{1}{C_{Fe}} \frac{dC_{H_2}}{dt} = - \frac{4(m_h - m_l)}{3m_h} \frac{a(P_{total} - P_{H_2})}{1 + b(P_{total} - P_{H_2})} \quad (3-10)$$

以上の結果から、鉄と水蒸気が不可逆的に酸化反応を起こした場合の反応速度式を示すことができた。

それらに加えて、第二章 2.2 節での結果から、酸化鉄と水素の不可逆的な還元反応はそれぞれ水素分圧および鉄材料の状態、具体的には酸化数を用いて表現すると以下のようになっており

$$r_{m-} = -3km_h P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} \quad (2-8)$$

$$r_{p-} = -4kC_{Fe} P_{H_2} RT (m/m_h)^{2/3} \quad (2-11)$$

$$r_- = 4k_- P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} \quad (2-12)$$

それぞれの不可逆的反応式を加えることで以下のように可逆反応としての反応速度式をそれぞれ鉄試料の酸化数と水素分圧についての表現をもって決定することができる。

$$\begin{aligned} r_m &= r_{m-} + r_{m+} \\ &= -3km_h P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} + (m_h - m_l) \frac{a(P_{total} - P_{H_2})}{1 + b(P_{total} - P_{H_2})} \end{aligned} \quad (3-11)$$

$$\begin{aligned}
r_p &= r_{p-} + r_{p+} \\
&= -4aC_{Fe}P_{H_2}RT(m/m_h)^{2/3} + \frac{4C_{Fe}(m_h - m_l)RT}{3m_h} \frac{a(P_{total} - P_{H_2})}{1 + b(P_{total} - P_{H_2})}
\end{aligned} \tag{3-12}$$

また単位鉄モル量あたりの水素の貯蔵速度も以下のように可逆的に表現された。

$$\begin{aligned}
r &= r_- + r_+ \\
&= 4kP_{H_2}(m/m_h)^{2/3} - \frac{4(m_h - m_l)}{3m_h} \frac{a(P_{total} - P_{H_2})}{1 + b(P_{total} - P_{H_2})}
\end{aligned} \tag{3-13}$$

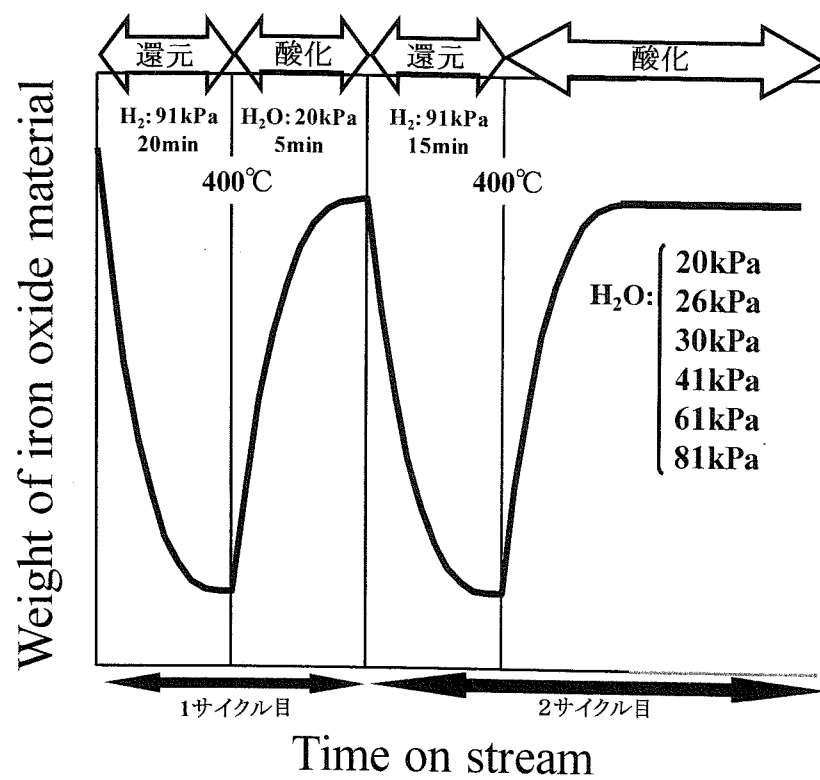


Figure 3.1 水蒸気酸化実験のスキーム図

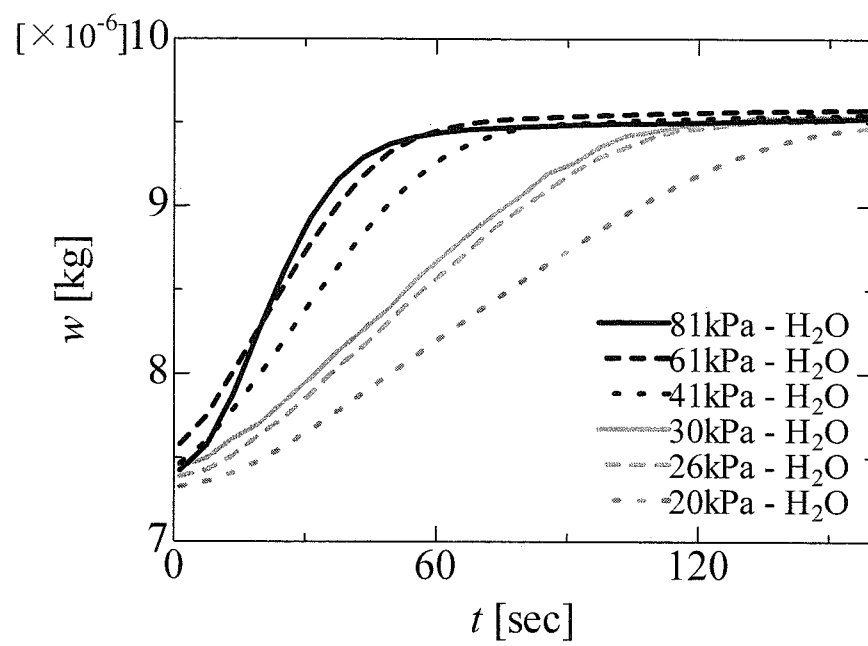


Figure 3.2 鉄の水蒸気酸化における重量変化の実験結果

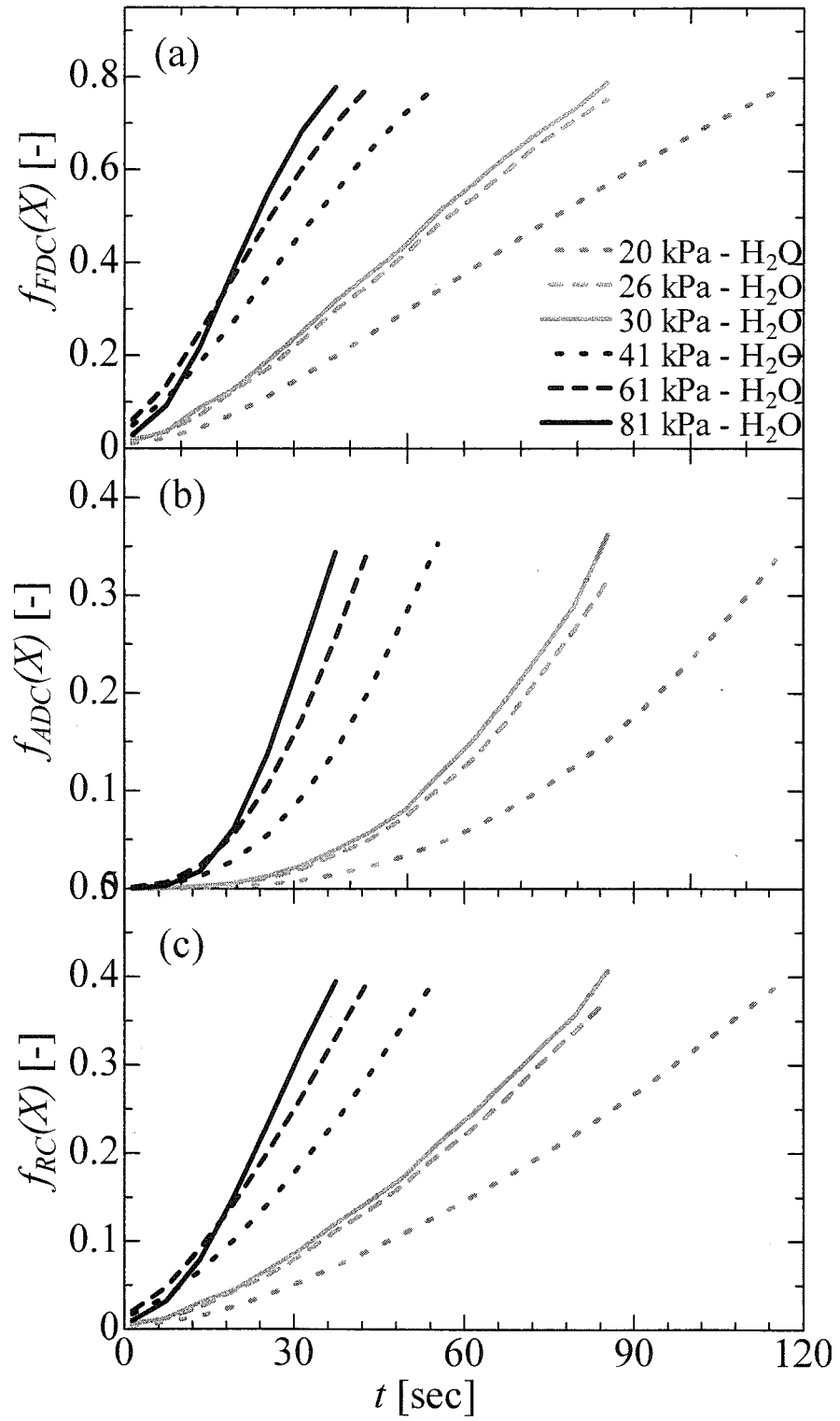


Figure 3.3(a)-(c) 鉄の水蒸気による酸化反応の未反応核モデルを用いたフィッティング結果

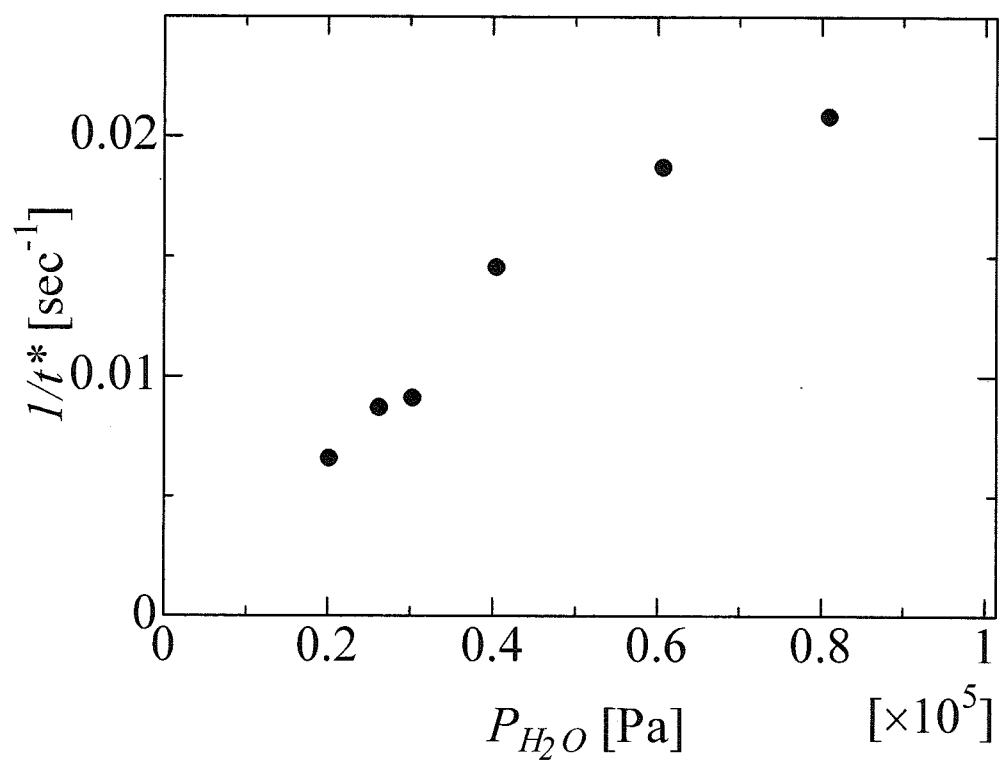


Figure 3.4 鉄の水蒸気による酸化反応について、見かけの反応速度定数と水蒸気分圧の関係

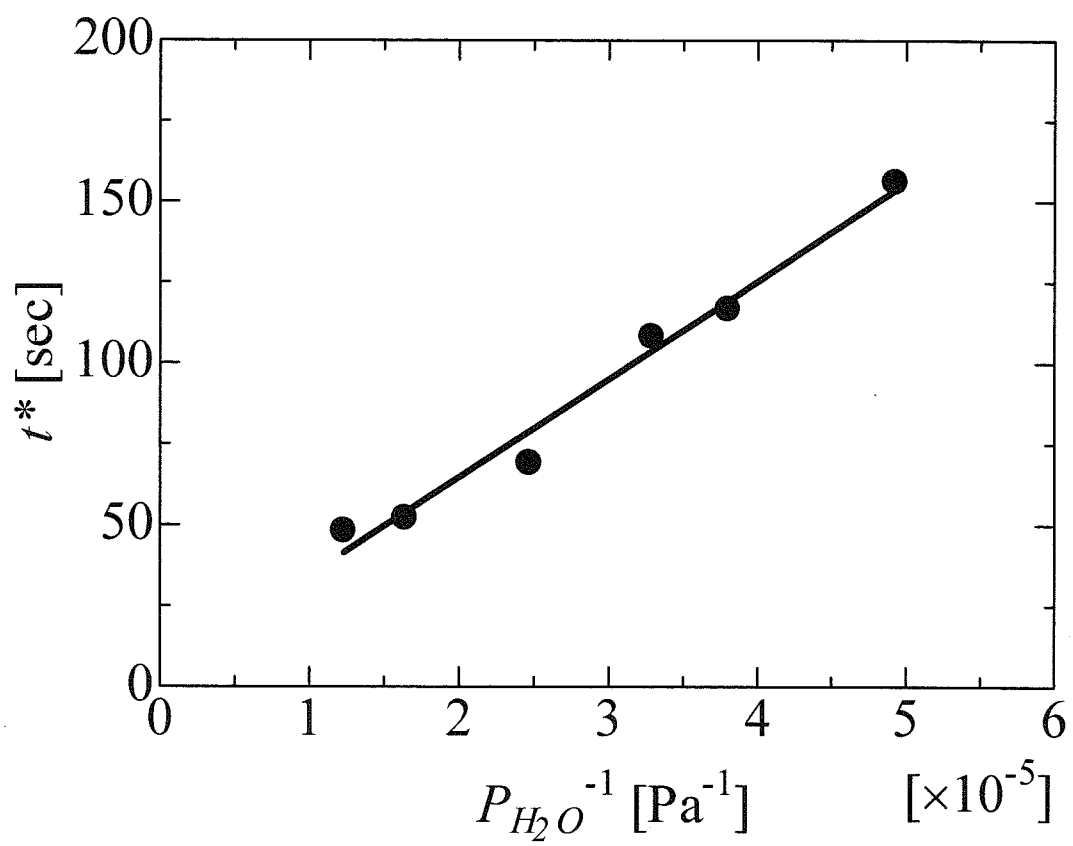


Figure 3.5 見かけの反応速度定数と水蒸気分圧についての両逆数プロット

3.3 反応の温度依存性検討

3.3.1 実験

ここでもこれまでと同様、UCHIYA Thermostat Co.より購入した酸化鉄試料(90 mol-% $\text{FeO}_{1.5}$ – 5 mol-% NiO – 5 mol-% $\text{CrO}_{1.5}$; International patent - WO2004/002881)約 1.0×10^{-5} kg (10 mg)を TG (Shimadzu TGA-50)内において、常圧・等温下での反応実験を行った。反応温度は 673 K (400 °C)、流通ガス総流量は $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (50 mL·min⁻¹)とした。

前処理についても、初期状態にある酸化鉄試料に対し 91 kPa (90 mol%)の水素での還元および 20 kPa (20 mol%)の水蒸気での再酸化を施し、二サイクル目の還元を 91 kPa (90 mol%)の水素で施した。そのようにして得られた Fe (metallic iron, 以下鉄試料)の状態の試料について、91 kPa (90 mol%)の水素気流中で目的温度 300, 340, 370, 420, 480 °C (573 K, 613 K, 643 K, 693 K, 753 K) まで変化させたものをスタート状態とする。

これらに対し、それぞれ 20, 30, 61 kPa (20 mol%, 30mol%, 60 mol%)の水蒸気による二サイクル目の酸化反応を行い、その間の鉄試料の重量を測定した。また希釈ガスには窒素を用いた。

以下に実験条件等を一覧し、Figure 3.6 に実験手順を概略する。

- 酸化鉄試料: 90 mol-% $\text{FeO}_{1.5}$ – 5 mol-% NiO – 5 mol-% $\text{CrO}_{1.5}$ (UCHIYA Thermostat Co.)
- 試料重量(as hematite): 1.0×10^{-5} kg (10 mg)
- 流通ガス総流量: $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (50 mL·min⁻¹)
- 希釈ガス: 窒素
- 反応温度: 673 K (400 °C)
- 一サイクル目還元での水素分圧: 9.1×10^4 Pa (90 mol%)
- 一サイクル目還元時間: 1200 s
- 一サイクル目再酸化での水蒸気分圧: 2.0×10^4 Pa (20 mol%)

- 一サイクル目再酸化時間:300 s
- 二サイクル目還元での水素分圧: 9.1×10^4 Pa (90 mol%)
- 二サイクル目還元時間:900 s
- 二サイクル目再酸化(重量変化測定)での反応温度:573, 613, 643, 693, 753 K (300, 340, 370, 420, 480 °C)
- 二サイクル目再酸化(重量変化測定)での水蒸気分圧(それぞれの温度に対し):2.0, 3.0, 6.1×10^4 Pa (20, 30, 60 mol%)
- 二サイクル目再酸化時間:十分に酸化が終了するまで

3.3.2 結果と考察

各温度における酸化反応中の鉄試料の重量変化の推移および、これらを 673 K (400 °C) のときと同様のモデルである、未反応核モデルのガス境膜内拡散律速の式にフィッティングしたものを Figure 3.7(a)(b) - Figure 3.11(a)(b) に示す。この結果から 643 K (370 °C) 以上の場合には十分に直線性を得られていると考えられる。しかし温度が下がるにつれて十分な直線性はえられず、573 K (300 °C) の場合にはもはや未反応核モデルのガス境膜内拡散律速では表現できていないといえる。特に反応後半においてモデル式からのずれが顕著となった。このことから 573, 613 K (300, 340 °C) の結果について、転化率 0.3 程度までは未反応核モデルのガス境膜内拡散律速で表現し、ずれの顕著となる反応後半部分について未反応核モデルの中の生成物層内拡散律速の式

$$t/t^* = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (2-2)$$

にあてはめた結果を Figure 3.12(a)-(c) および Figure 3.13(a)-(c) に示す。この結果から、反応後半については、生成物層内拡散律速を仮定したときにかなり高い直線性を得ることができた。このこと

は、鉄試料表層から反応が進行し、ある程度の反応が進行すると鉄試料の表面は徐々に酸化鉄として試料表面を覆っていく。鉄に比べ酸化鉄のほうが密度は高く、このことから本反応で言うところの生成物すなわち酸化鉄の層内を水蒸気が拡散することが困難となると考えられる。したがってこのように生成物層内拡散律速への適合性がみられるのだと考えられる。

今回のモデリングにおいては 613 K (340 °C) まだが同一のモデルであらわすことができるとし、これらの結果から反応速度の温度依存性を検討する。

本章 3.2 節および本節より、鉄の水蒸気による酸化反応の反応速度定数は以下の式であらわされる。

$$\frac{1}{t^*} = \frac{aP_{H_2O}}{1 + bP_{H_2O}} \quad (3-1)$$

ここで定数 a は反応速度定数と吸着平衡定数の積であり、 b は吸着平衡定数であるが、ここで反応速度定数 k_+ および吸着平衡定数 K とすると、 a および b は k_+ および K を用いて以下のようにあらわされる。

$$a = k_+ \cdot K \quad (3-14)$$

$$b = K \quad (3-15)$$

ここで、反応速度定数 k_+ および吸着平衡定数 K がそれぞれ Arrhenius 型であらわされるとした場合以下のようなになる。

$$k_+ = A_{r+} \exp\left(-\frac{E_{r+}}{RT}\right) \quad (3-16)$$

$$K = A_a \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3-17)$$

したがって、式(3-14)-式(3-17)よりパラメータ a, b はそれぞれ

$$a = A_{r+} \cdot A_a \exp\left(\frac{(-E_{r+} + E_a)}{RT}\right) \quad (3-18)$$

$$b = A_a \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3-19)$$

これに対し、各温度での実験結果である Figure 3.8(b) – Figure 3.11(b)の直線の傾きおよび切片からもとまるパラメータ a, b について Arrhenius プロットを試みたものがそれぞれ Figure 3.14(a)および Figure 3.14(b)である。これらが十分な直線性を得たことから、Figure 3.14(b)の直線の傾きに気体定数を乗じたものが吸着の活性化エネルギーとなり、さらに切片を用いて前指数項を得る。さらにその結果と、Figure 3.14(a)の傾きに気体定数を乗じたものから反応の活性化エネルギーがもとまり、さらにその切片から前指数項を求めることができる。今回の実験結果から得られた吸着と反応についての活性化エネルギー (E_a, E_{r+})と前指数項 (A_a, A_{r+})は、それぞれ $23.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $1.14 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ 、および $29.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 10.3 s^{-1} となった。またこれらの結果を用いて見かけの反応速度定数を温度および水蒸気分圧の関数として、実験結果の値に対してフィッティングしたものを Figure 3.15 にしめす。この結果から鉄の水蒸気による酸化反応の見かけの反応速度定数を十分に表現できていると考えられる。

このことから、本章 3.2 節で得られた反応モデルに基づいた反応速度式

$$r_{m+} = \frac{dm}{dt} = (m_h - m_l) \frac{aP_{H_2O}}{1 + bP_{H_2O}} \quad (3-5)$$

$$r_{p+} = \frac{dP_{H_2}}{dt} = \frac{4C_{Fe}(m_h - m_l)RT}{3m_h} \frac{a(P_{total} - P_{H_2})}{1 + b(P_{total} - P_{H_2})} \quad (3-9)$$

$$r_+ = \frac{1}{C_{Fe}} \frac{dC_{H_2}}{dt} = -\frac{4(m_h - m_l)}{3m_h} \frac{a(P_{total} - P_{H_2})}{1 + b(P_{total} - P_{H_2})} \quad (3-10)$$

は、活性化エネルギーおよび前指数項を用いた式(3-18), (3-19)を用いて以下のようにあらわされる。それぞれ鉄試料の酸化数の変化速度および水素分圧の変化速度、水素の貯蔵速度について順に

$$r_{m+} = (m_h - m_l) \frac{A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left(\frac{-E_{r+} + E_a}{RT}\right) \right] P_{H_2O}}{1 + A_a \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] P_{H_2O}} \quad (3-20)$$

$$r_{p+} = \frac{4C_{Fe}(m_h - m_l)RT}{3m_h} \frac{A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left(\frac{-E_{r+} + E_a}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})}{1 + A_a \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})} \quad (3-21)$$

$$r_+ = -\frac{4(m_h - m_l)}{3m_h} \frac{A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left(\frac{-E_{r+} + E_a}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})}{1 + A_a \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})} \quad (3-22)$$

となる。また第二章の結果

$$r_{m-} = -3A_{r-} \left[\exp\left(-E_{r-}/RT\right) \right] m_h P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} \quad (2-22)$$

$$r_{p-} = -4A_{r-} \left[\exp\left(-E_{rr-}/RT\right) \right] C_{Fe} P_{H_2} RT (m/m_h)^{2/3} \quad (2-23)$$

$$r_- = 4A_{r-} \left[\exp\left(-E_{r-}/RT\right) \right] P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} \quad (2-24)$$

とあわせて、本反応を可逆反応として表現すれば、それぞれ

$$r_m = -3A_{r-} \left[\exp\left(-E_{r-}/RT\right) \right] m_h P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} + (m_h - m_l) \frac{A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left((-E_{r+} + E_a)/RT\right) \right] P_{H_2O}}{1 + A_a \left[\exp\left(E_a/RT\right) \right] P_{H_2O}} \quad (3-23)$$

$$r_p = -4A_{r-} \left[\exp\left(-E_{rr-}/RT\right) \right] C_{Fe} P_{H_2} RT (m/m_h)^{2/3} + \frac{4C_{Fe} (m_h - m_l) RT}{3m_h} \frac{A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left((-E_{r+} + E_a)/RT\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})}{1 + A_a \left[\exp\left(E_a/RT\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})} \quad (3-24)$$

$$r = 4A_{r-} \left[\exp\left(-E_{r-}/RT\right) \right] P_{H_2} (m/m_h)^{2/3}$$

$$-\frac{4(m_h - m_l)}{3m_h} \frac{A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left(\frac{(-E_{r+} + E_a)}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})}{1 + A_a \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})} \quad (3-25)$$

とあらわされ、本反応を可逆反応として取り扱い、これを鉄試料の酸化数と水素分圧および温度のみの関数として表現することができた。

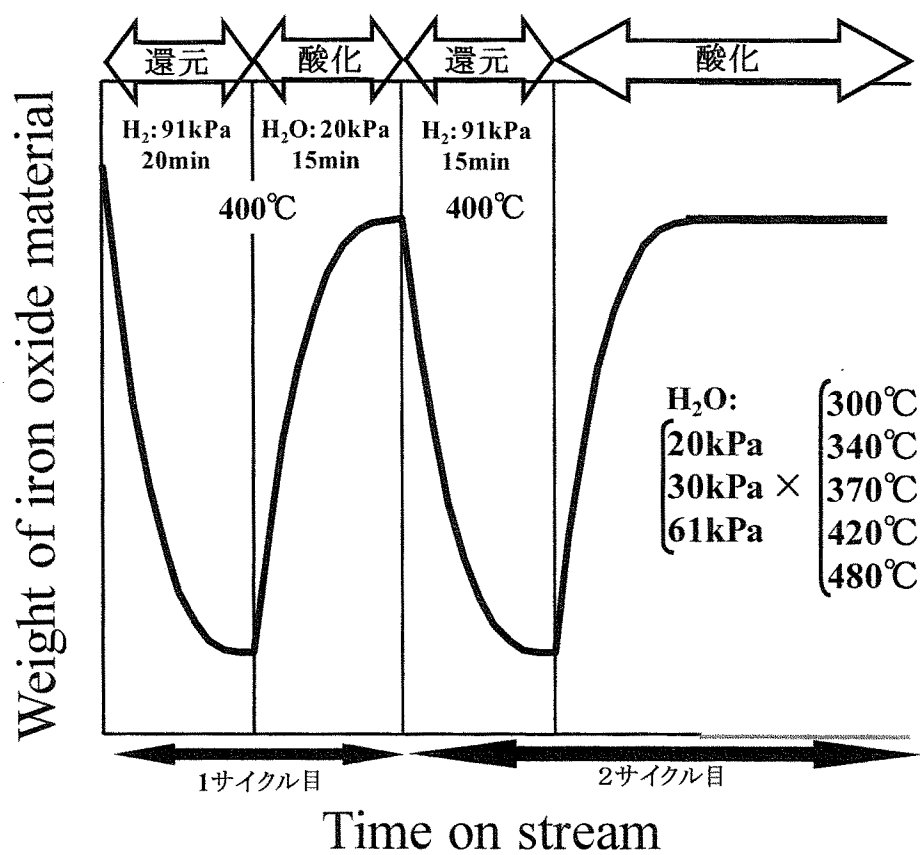


Figure 3.6 等温条件下での酸化反応実験のスキーム図

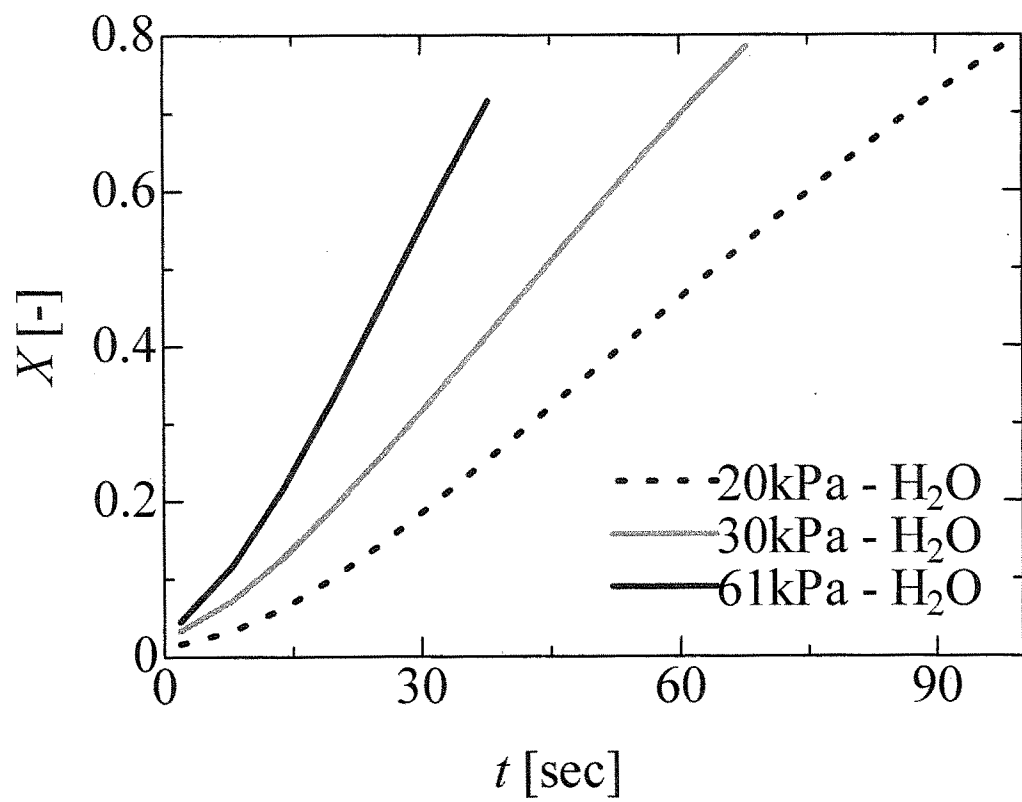


Figure 3.7 480°Cにおける水蒸気による鉄の酸化反応の実験結果

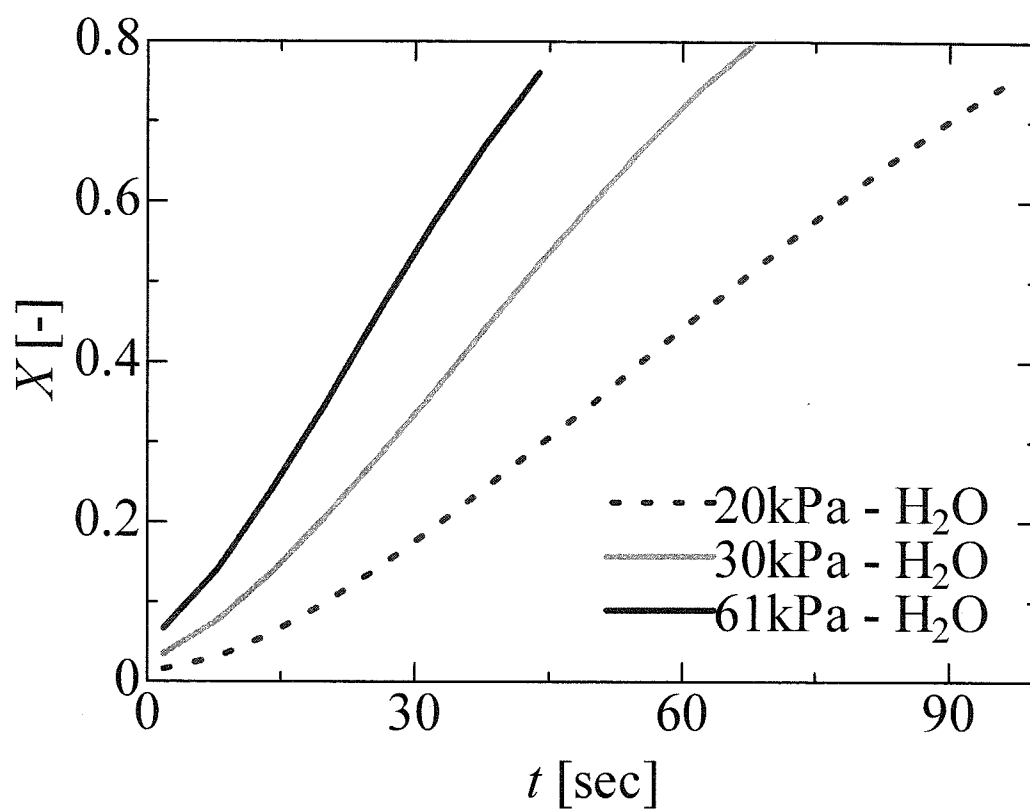


Figure 3.8 420°Cにおける水蒸気による鉄の酸化反応の実験結果

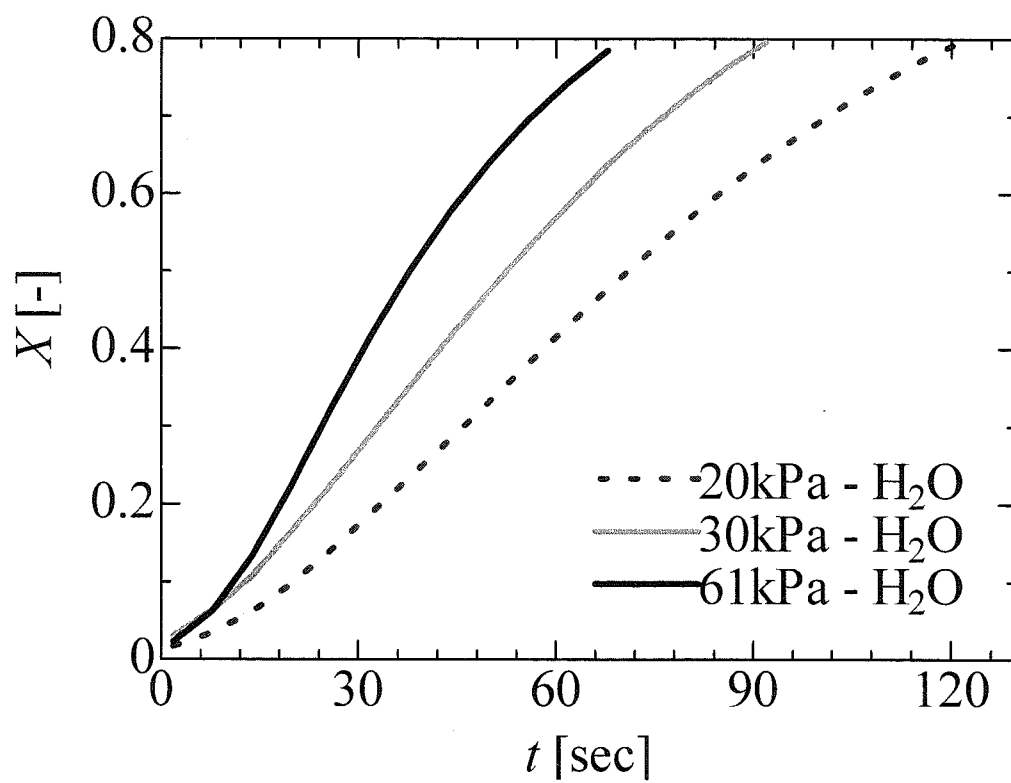


Figure 3.9 370°Cにおける水蒸気による鉄の酸化反応の実験結果

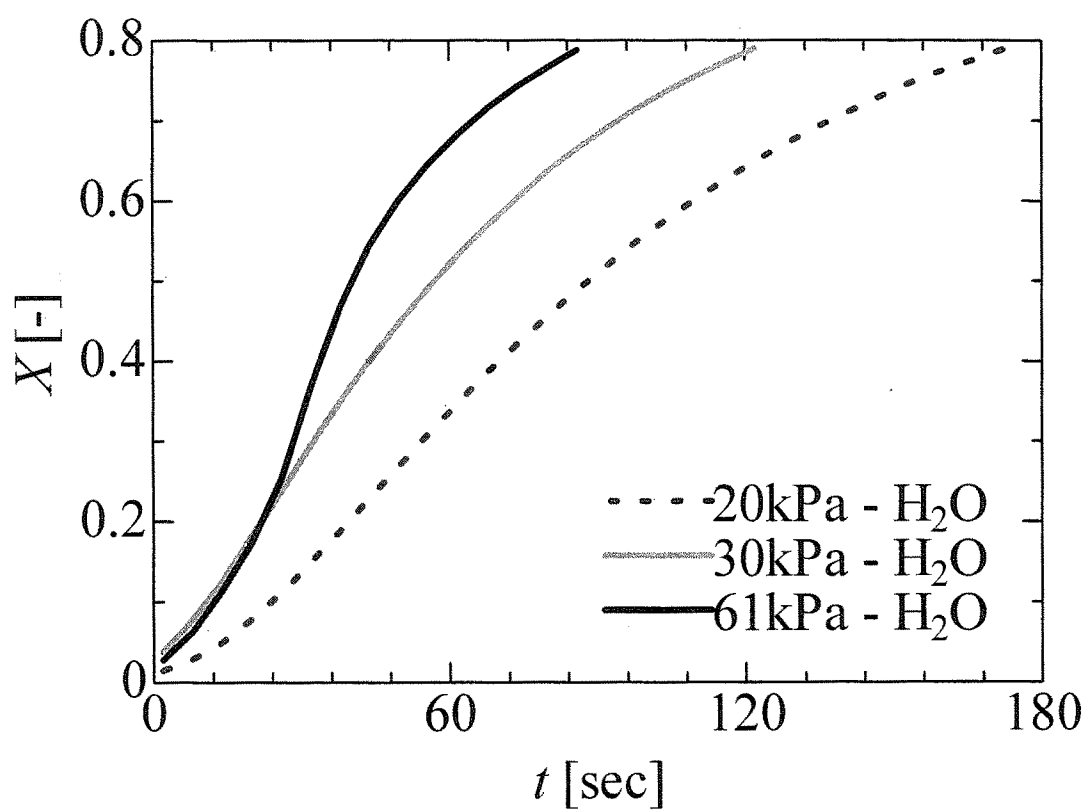


Figure 3.10 340°Cにおける水蒸気による鉄の酸化反応の実験結果

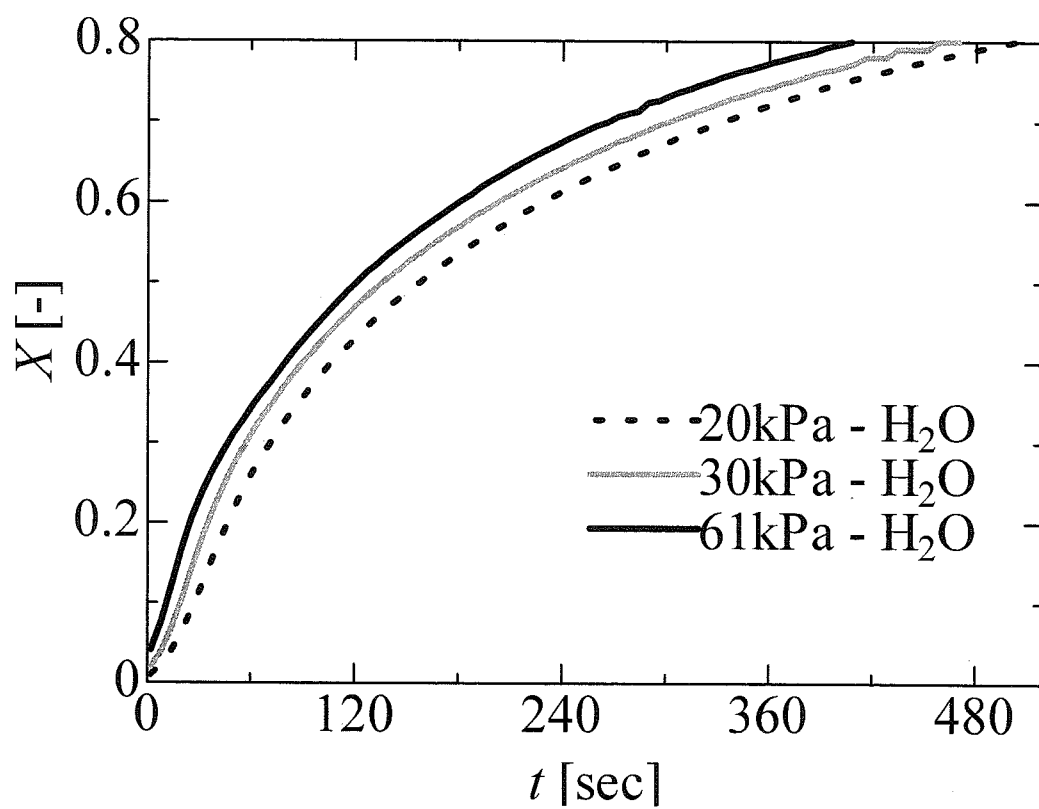


Figure 3.11 300°Cにおける水蒸気による鉄の酸化反応の実験結果

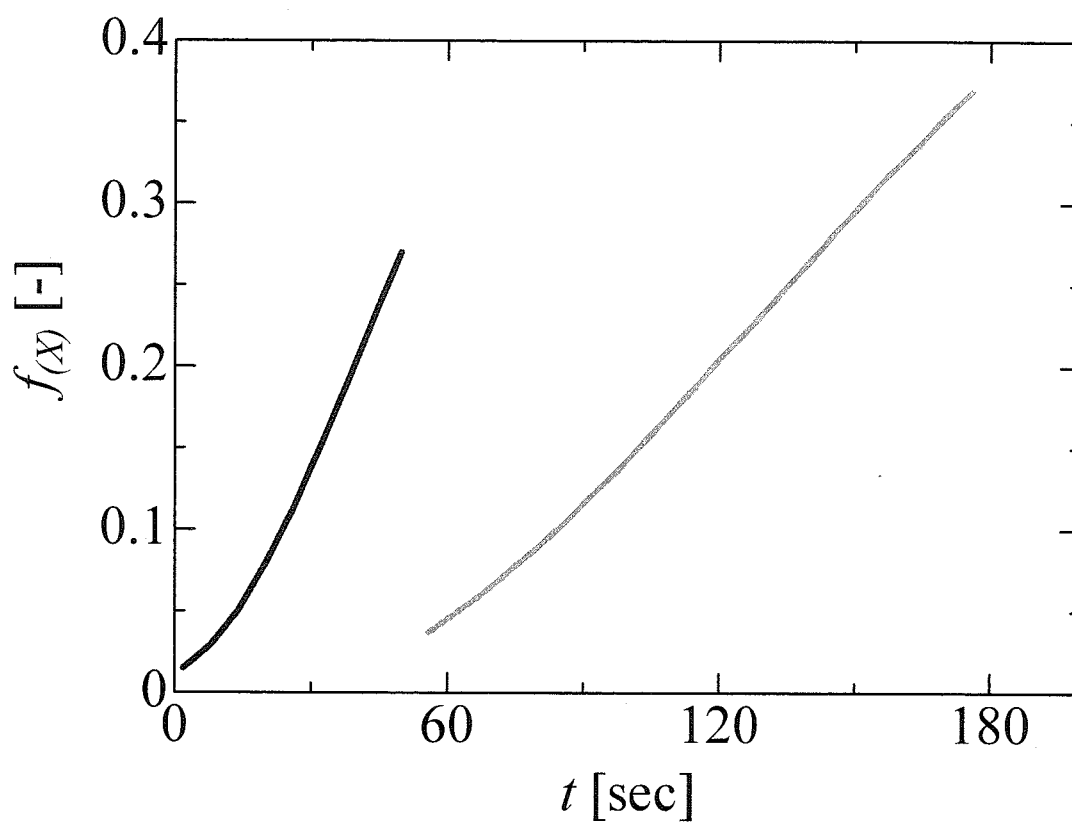


Figure 3.12 340°Cにおける実験結果を、反応初期($X < 0.3$)においてはガス境膜拡散律速とし後半を生成物層内拡散律速でフィッティングしたもの

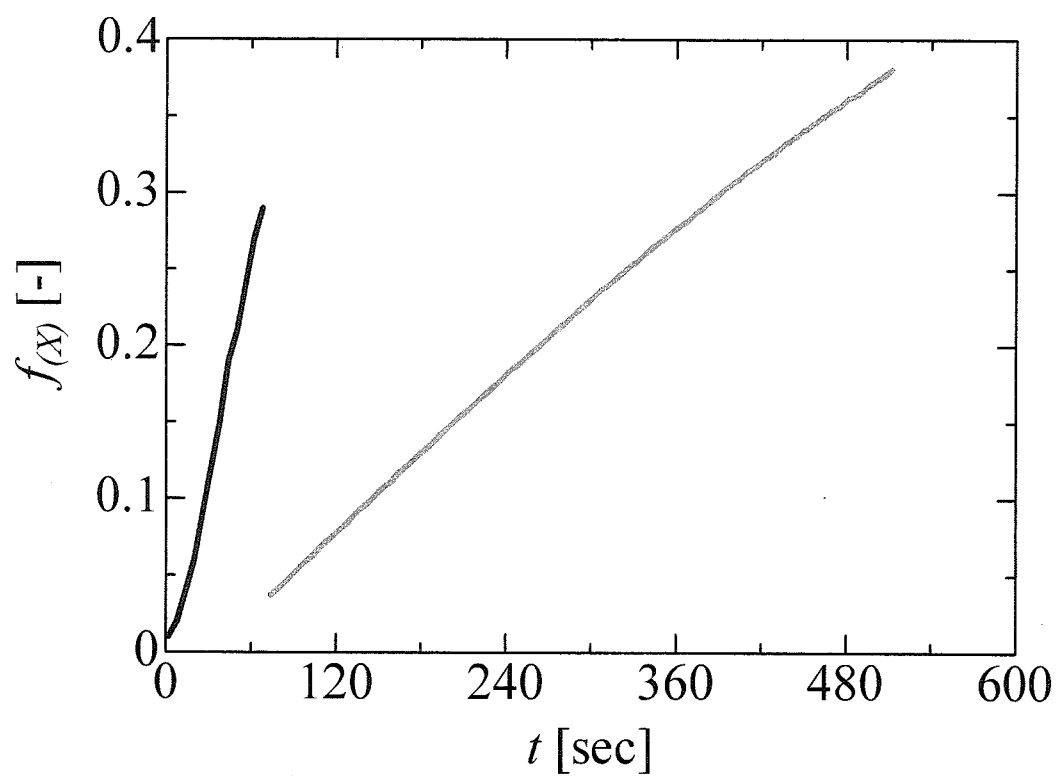


Figure 3.13 300°Cにおける実験結果を、反応初期($X < 0.3$)においてはガス境膜拡散律速とし後半を生成物層内拡散律速でフィッティングしたもの

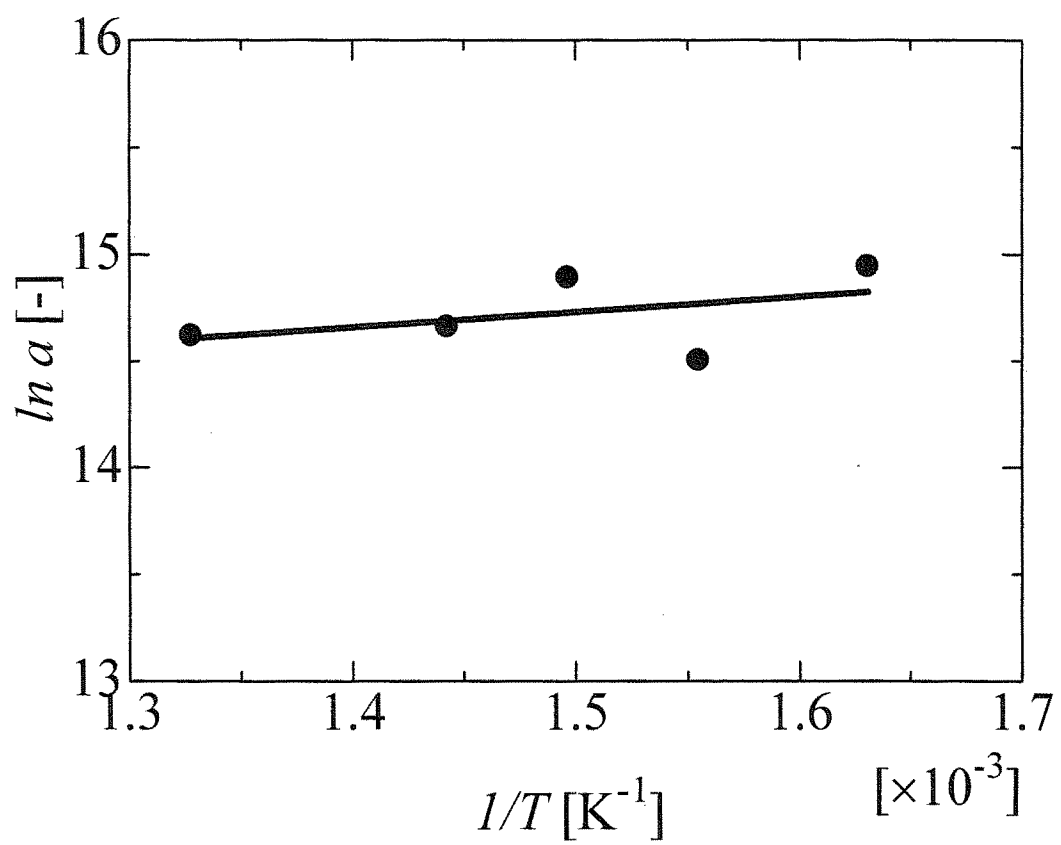


Figure 3.14(a) パラメータ a についての温度に対する Arrhenius プロット

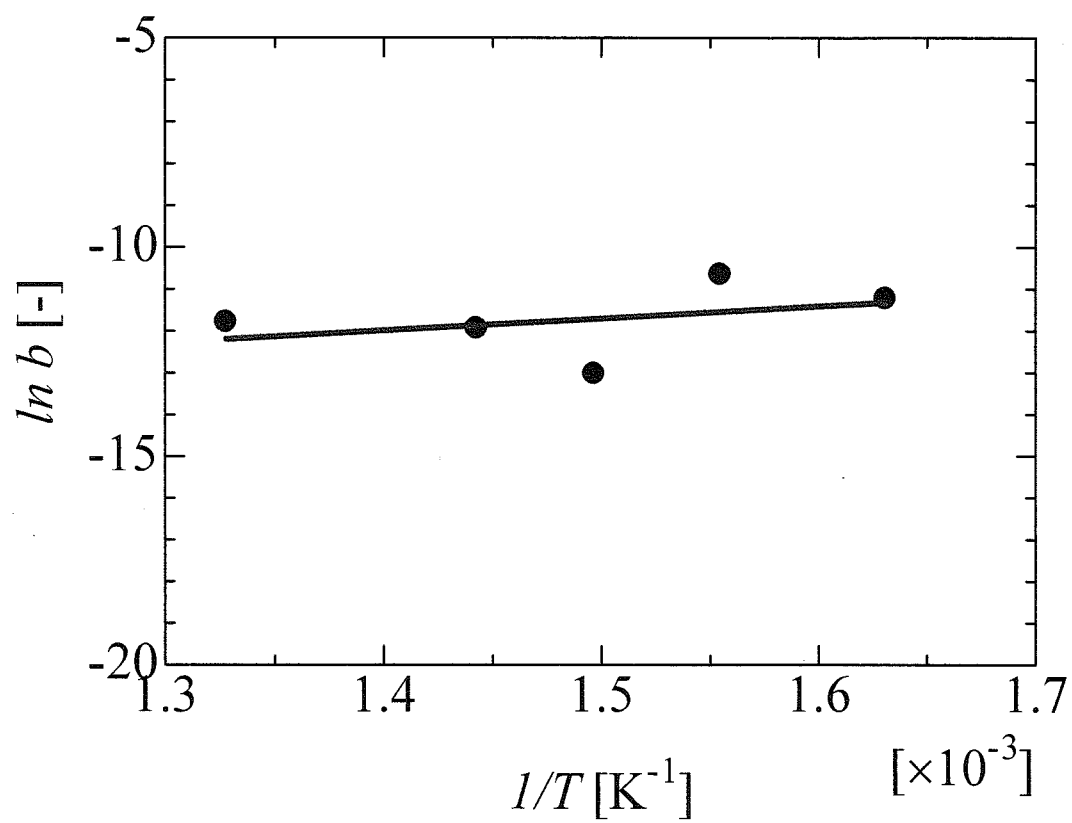


Figure 3.14(b) パラメータ b についての温度に対する Arrhenius プロット

3.4 結言

本章では水蒸気による鉄の酸化反応について、反応温度 613 K (340 °C) 程度から 753 K (480 °C) までのあいだで、未反応核モデルのガス境膜拡散律速であらわされることがわかった。より低い温度の条件下では、特に反応後半において生成物層内拡散律速の式に非常によい一致をみせる。本反応における生成物とは Fe_3O_4 であり、このことから、反応後半においては Fe 粒子表面がより高密度な Fe_3O_4 へと転化していくことから、生成物の層内を拡散することが律速となっていくと考えられる。

水蒸気分圧に対する反応速度の依存性は Langmuir 型の形であらわされることがわかった。このことから、鉄の水蒸気による酸化反応が、Fe 原子に対する水蒸気の吸着が前駆平衡として存在している可能性が示唆された。

等温法による速度論的解析から、吸着と反応についての活性化エネルギー (E_a , E_{r+}) と前指数項 (A_a , A_{r+}) は、それぞれ $23.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $1.14 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$, および $29.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 10.3 s^{-1} となった。以上のことから不可逆反応とした場合の酸化反応の反応速度式は以下のように水蒸気分圧、鉄試料の酸化数および温度の関数としてあらわされた。以下に得られた反応速度式を、鉄試料の酸化数変化として、水素分圧の変化速度としておよび単位鉄量あたりの水素貯蔵速度 (モルベース) として記述する。

$$r_{m+} = (m_h - m_l) \frac{A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left(\frac{-E_{r+} + E_a}{RT}\right) \right] P_{H_2O}}{1 + A_a \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] P_{H_2O}} \quad (3-20)$$

$$r_{p+} = \frac{4C_{Fe}(m_h - m_l)RT}{3m_h} \frac{A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left(\frac{-E_{r+} + E_a}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})}{1 + A_a \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})} \quad (3-21)$$

$$r_+ = -\frac{4(m_h - m_l)}{3m_h} \frac{A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left(\frac{(-E_{r+} + E_a)}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})}{1 + A_a \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})} \quad (3-22)$$

さらに第二章の結果とあわせて、可逆反応としての反応速度式は以下のように得られた。

$$r_m = -3A_{r-} \left[\exp\left(\frac{-E_{r-}}{RT}\right) \right] m_h P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} + (m_h - m_l) \frac{A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left(\frac{(-E_{r+} + E_a)}{RT}\right) \right] P_{H_2O}}{1 + A_a \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] P_{H_2O}} \quad (3-23)$$

$$r_p = -4A_{r-} \left[\exp\left(\frac{-E_{r-}}{RT}\right) \right] C_{Fe} P_{H_2} RT (m/m_h)^{2/3} + \frac{4C_{Fe} (m_h - m_l) RT}{3m_h} \frac{A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left(\frac{(-E_{r+} + E_a)}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})}{1 + A_a \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})} \quad (3-24)$$

$$r = 4A_{r-} \left[\exp\left(\frac{-E_{r-}}{RT}\right) \right] P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} - \frac{4(m_h - m_l)}{3m_h} \frac{A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left(\frac{(-E_{r+} + E_a)}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})}{1 + A_a \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})} \quad (3-25)$$

第四章 擬似移動層型反応器の設計

4.1 緒言

本章では、第二章で得られた酸化鉄の水素による還元反応の反応速度式および第三章で得られた鉄の水蒸気による酸化反応の反応速度式を用いて擬似移動層型反応器の設計を行う。反応器については序章で述べたとおり、両端をバルブによって開閉することのできるいくつかのコンパートメントを直列に接続したかたちで構成される。先頭のコンパートメントから順に水素が導入され、反応器内で水素から転化した水蒸気を N 番目のコンパートメント出口から流出させることで反応器内の材料の反応が進行する。先頭のコンパートメント内部の酸化鉄が十分に還元され、リアクションフロントが下流に移動した後、先頭のコンパートメントのバルブは閉じられ、水素ガスは二番目のコンパートメントの入り口より導入される。それと同時に N 番目のコンパートメント出口は $N+1$ 番目のコンパートメントにつながれ、 $N+1$ 番目のコンパートメントの出口から水蒸気が排出される。このように断続的に流路の入口と出口を切り替えることで、流通ガスと材料固体とを向流操作の形で接触させ、反応に関与しない材料を次々と反応系から除外していくものとする。

4.2 概念設計

概念設計の図を Figure 4.1 に示した。本反応器は、小さな単位の反応器である“コンパートメント”と、複数個のコンパートメントを直列につないだ“コンポーネント”からなる。概念図においては、A から F までの反応器がコンパートメントである。反応開始時には先頭の A から C までの三つのコンパートメントが直列につながれた状態にあり、これがコンポーネントに当たる。たとえば水素の貯蔵時を考えると、初期において各コンパートメントには酸化鉄が充填された状態にあり、これに対し水素ガスを導入することで酸化鉄は還元され、鉄となる。

図にあるとおり、三つのコンパートメントからなるコンポーネントに対して、水素ガスを供給すると、もっとも先頭にあるコンパートメント A に充填された酸化鉄から順に還元されていく。またコンポーネント内で酸化鉄を還元し終えた水素は水蒸気へと転化するが、これは最後尾にあるコンパートメント C から排出される。ある程度の時間がたつとコンパートメント A に充填された酸化鉄は還元されつくしてしまい、反応系の中に残しておいては水素貯蔵材料としての機能を劣化させてしまう恐れがある。したがって先頭のコンパートメントの中に充填された酸化鉄が十分に還元される時間を τ とし、切り替え時間とする。この切り替え時間がきたら順次、バルブ操作を行う。はじめの τ が来たら、先頭だったコンパートメント A は反応系から切り離され、これまで二番目に控えていたコンパートメント B が先頭にたち水素ガスの入り口となる。またそれと同時に、最後尾であったコンパートメント C の出口に新たなコンパートメント D をつなぎ、ここから先はコンパートメント D がコンポーネントの出口として役割を果たす。同様に再び時間 τ がたちコンパートメント B に充填された酸化鉄が十分に還元されたら、再びバルブ操作によってガスの入口と出口を切り替え、次にはコンパートメント C が入り口となり、コンパートメント E が出口となる。このように切り替え時間 τ ごとに入り口と出口を切り替え、同じ数のコンパートメントからなるコンポーネントにガスを導入していくことで、反応器内にある酸化鉄全体を還元させる反応器を提案し、以下によって設計する。

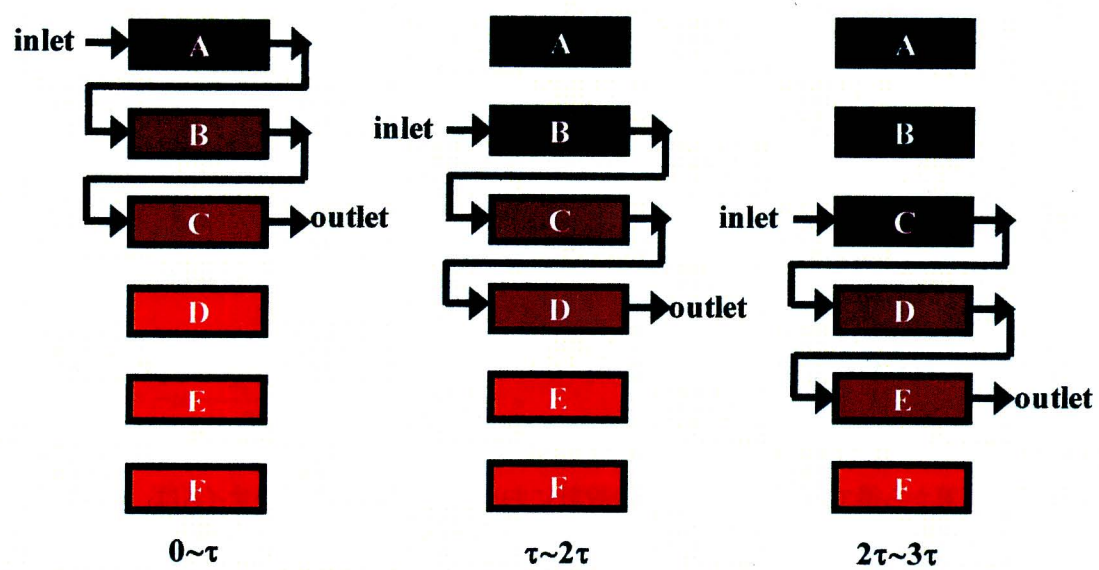


Figure 4.1 装置の概念設計図

4.3 設計方法

4.3.1 パラメータの選定

本章前節から、擬似移動層型反応器を設計する上で決定すべきパラメータは以下のものがあげられる。

- ・
- ・ 流通ガス流量 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- ・ 一つのコンパートメントのサイズ m^3
- ・ コンポーネントのサイズ(ひとつのコンポーネントにつなされるコンパートメントの数) 個
- ・ コンパートメントを切り替える時間 s

しかし、今回の設計においては、流通ガス流量と一つのコンパートメントのサイズは別に設定することはせず、両者の比を用いた空間速度 SV として一つのパラメータにまとめて取り扱うことができることを予備計算から得ている。また、今回の設計においてコンポーネントのサイズは、その中につなされるコンパートメントの数として決定する。したがって、決定すべきパラメータは以下の三つとする。

- ・ 空間速度 : $SV \quad \text{s}^{-1}$
- ・ コンポーネント中につなされるコンパートメントの数 : $CN \quad \text{個}$
- ・ 切り替え時間 : $\tau \quad \text{s}$

本研究における、反応器設計はこれらのパラメータの決定指針を探索することにある。

4.3.2 反応器内部の計算

今回の計算において、反応器は CN 個のコンパートメントからなるが、これらのコンパートメントはたがいに間隔を空けることなくつながっている、つまり CN 個のコンパートメントがつながったコンポーネントが一本の反応器である状態を仮定している。そのような条件のもとで反応器内部の状態を、以下のような固相と気相についてのそれぞれの物質収支式を数値計算によって解くことで検討する。今回の計算においては反応器径方向には状態が一様であるとし、反応器軸方向一次元の偏微分方程式を用いて検討する。

$$\frac{\partial m(t, z)}{\partial t} = r_m \quad (4-1)$$

$$\frac{\partial P_{H_2}(t, z)}{\partial t} = -u \frac{\partial P_{H_2}(t, z)}{\partial z} + r_p \quad (4-2)$$

ここで、式(4-1)は固相の物質収支式にあたるが、本研究の計算においては充填されている鉄試料の酸化数もちいて表現する。本研究で取り扱う反応のなかで固相の状態は、「鉄原子が Fe_3O_4 の状態にあるか、金属 Fe の状態にある」とし、時刻 t 位置 z に存在する鉄原子の平均酸化数を m とおき、この変化を検討する。固相が反応器内で動くことがなく、酸化数の変化は反応のみによって引き起こされるため、上記の式を得る。また式(4-2)は気相の物質収支式にあたるが、今回の計算においては水素分圧の変化を計算した。また、気相の軸方向拡散を無視できるものとして計算した。また、 u はガスの線速度をあらわす。また、両式における反応速度 r_m 、 r_p については第二章および第三章の議論から以下のように示されている。

$$r_m = -3A_r \left[\exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \right] m_h P_{H_2} (m/m_h)^{2/3}$$

$$+ (m_h - m_l) \frac{A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left(\frac{(-E_{r+} + E_a)}{RT}\right) \right] P_{H_2O}}{1 + A_a \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] P_{H_2O}} \quad (3-23)$$

$$r_p = -4A_{r-} \left[\exp\left(\frac{-E_{rr-}}{RT}\right) \right] C_{Fe} P_{H_2} RT (m/m_h)^{2/3} \\ + \frac{4C_{Fe} (m_h - m_l) RT}{3m_h} \frac{A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left(\frac{(-E_{r+} + E_a)}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})}{1 + A_a \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})} \quad (3-24)$$

これらを用いて上記の物質収支式を書き換えれば以下ようになる。

$$\frac{\partial m(t, z)}{\partial t} = -3A_{r-} \left[\exp\left(\frac{-E_{r-}}{RT}\right) \right] m_h P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} \\ + (m_h - m_l) \frac{A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left(\frac{(-E_{r+} + E_a)}{RT}\right) \right] P_{H_2O}}{1 + A_a \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] P_{H_2O}} \quad (4-3)$$

$$\frac{\partial P_{H_2}(t, z)}{\partial t} = -u \frac{\partial P_{H_2}(t, z)}{\partial z} - 4A_{r-} \left[\exp\left(\frac{-E_{rr-}}{RT}\right) \right] C_{Fe} P_{H_2} RT (m/m_h)^{2/3} \\ + \frac{4C_{Fe} (m_h - m_l) RT}{3m_h} \frac{A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left(\frac{(-E_{r+} + E_a)}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})}{1 + A_a \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})} \quad (4-4)$$

これら二つの式は、それぞれ鉄試料の酸化数、水素分圧および温度の関数となる。さらに今回の計算では等温反応器を仮定し、 T は一定とする。これらの式を時間微分の項を前進差分、位置微

分の項を後退差分によって差分化し、さらに初期条件を与え、連立してとくことで、反応器内の状態を計算した。初期条件については、還元時すなわち水素貯蔵時は以下のとおりで、今回は理想的な状態として反応器内に充填された鉄材料の初期状態はすべて Fe_3O_4 とし、また初期において反応器内に水素は存在しないということにする。さらに還元時(水素貯蔵時)に反応器へ流通させるガスは純粋な水素とするということを意味する。ただしコンポーネント全体の軸方向長さを L とする。

$$m(0, z) = m_h = 8/3 \quad (0 \leq z \leq L) \quad (4-5)$$

$$P_{H_2}(0, z) = 0 \quad (0 \leq z \leq L) \quad (4-6)$$

$$P_{H_2}(t, 0) = 101325 \quad (t \geq 0) \quad (4-7)$$

また同様に酸化時(水素放出時)には同じ物質収支式(4-4),(4-5)について、初期条件を以下のように与えて解く。

$$m(0, z) = m_l = 0.3 \quad (0 \leq z \leq L) \quad (4-8)$$

$$P_{H_2}(0, z) = 101325 \quad (0 \leq z \leq L) \quad (4-9)$$

$$P_{H_2}(t, 0) = 0 \quad (t \geq 0) \quad (4-10)$$

すなわち、初期状態における鉄試料の酸化数は実験によって得られている下限値を用い、また入口ガスは純粋な水蒸気であると仮定している。

4.3.3 切り替え操作における計算方法

計算開始または、一度切り替え操作を行った直後から次の切り替え時間までの間の計算は、ひとつのコンポーネントを長さ L の一つの反応器とみたて、上の式(4-4)と(4-5)を解くことで得るが、充分な時間がたち、切り替え時間をむかえた場合には異なる初期条件を用いて再び上の式(4-3)と(4-4)を解くことで計算を続けることになる。切り替え後の計算方法は次のようになる。

反応器の長さは切り替え前と同じで L とする。したがって入口ガス条件は常に式(4-8)であらわされる。ここで、コンパートメントの軸方向長さを以下のように定義すると、

$$\zeta = \frac{L}{CN} \quad (4-11)$$

切り替え直後の反応器の初期条件は、切り替えによって新たにコンポーネント内に加わる一つのコンパートメントと、切り替えを経ても引き続きコンポーネント内に残るコンパートメントについては別の条件になり、後者については

$$m(0, z) = m(\tau, \zeta + z) \quad (0 \leq z \leq (CN-1)\zeta) \quad (4-12)$$

$$P_{H_2}(0, z) = P_{H_2}(\tau, \zeta + z) \quad (0 \leq z \leq (CN-1)\zeta) \quad (4-13)$$

とあらわされ、新たに加わるコンパートメントについては、

$$m(0, z) = m_h = 8/3 \quad ((CN-1)\zeta \leq z \leq L) \quad (4-14)$$

$$P_{H_2}(0, z) = 0 \quad ((CN-1)\zeta \leq z \leq L) \quad (4-15)$$

という初期条件からの計算となる。またその他用いた値は以下のとおりである。

空隙率	:	0.5	-
反応器内ガス全圧 (P_{total})	:	101325.0	Pa
気体定数 (R)	:	8.314	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
反応器内温度 (T)	:	673.15	K
鉄試料の酸化数下限 (m_l)	:	0.3	-
Fe の原子量	:	55.86×10^{-3}	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
Fe_3O_4 の分子量	:	231.58×10^{-3}	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
酸化鉄の密度	:	5×10^3	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

また還元反応と酸化反応および吸着の、活性化エネルギーと前指数項はそれぞれ第二章と第三章から得られた結果である以下の値を用いる。

$$\begin{aligned}
 E_{r-} &= 65.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} & A_{r-} &= 1.31 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1} \\
 E_{r+} &= 29.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} & A_{r+} &= 10.3 \text{ s}^{-1} \\
 E_a &= 23.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} & A_a &= 1.14 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}
 \end{aligned}$$

4.3.4 計算結果の評価方法

以上の方法による計算は、最初に設定したパラメータを与えることでただちに解かれる。その結果、反応器内の鉄試料がどの程度反応したかを計算することができる。また、計算を開始してから無限回の切り替えの後に、反応器内の鉄試料は以下の式を満足するようになる。

$$m(t, z) = m(t - \tau, z) \quad (4-16)$$

このときを周期的定常状態とよぶが、本研究においては以下の式を満たすときを周期的定常状態とみなすことにする。

$$\frac{|m(t, z) - m(t - \tau, z)|}{m(t - \tau, z)} \leq 0.001 \quad (4-17)$$

このことは、切り替え時間 τ ごとに切り離されたコンパートメント内部の鉄試料の酸化状態が、切り替え時間ごとに同一になる。また鉄試料の酸化状態については初期値からの差がすなわち水素の貯蔵量に比例するものである。したがって、このときの鉄試料の平均転化率 $\bar{X}$ を

$$\bar{X} = \frac{m_h - \frac{\int_0^z m dz}{z}}{m_h - m_l} \quad (\text{水素貯蔵時}) \quad (4-18)$$

$$\bar{X} = \frac{\frac{\int_0^z m dz}{z} - m_l}{m_h - m_l} \quad (\text{水素製造時}) \quad (4-19)$$

のように定義し、これを評価対象として検討する。また、今回の設計においては還元後の酸化鉄は速やかに反応系内から切り離すというコンセプトがあることから、それを明確にするため、先頭のコンパートメントの最先端の酸化鉄が完全に還元される前に切り替え操作を行うこととする。

今回の計算における計算結果の一例を Figure 4.2(a)-(c)に示す。これらは縦軸に酸化数 m を、横軸にコンパートメントの位置をプロットし、反応器の内部の状態を表現したものである。

Figure 4.2 (a)については $SV = 55.6 \text{ s}^{-1}$ (200000 h^{-1}), $\tau = 180 \text{ s}$, $CN = 55$ 個で計算したもので、14 番

目のコンパートメントまでが切り離され終っており、15 番目のコンパートメントが切り離される直前を示したものである。この条件下においては、切り離された後のコンパートメント中の鉄試料の酸化数を、上限酸化数と下限酸化数の間の十分な位置に保ったまま周期的定常状態に入ることができる。Figure 4.2 (b)については $SV = 55.6 \text{ s}^{-1} (200000 \text{ h}^{-1})$, $\tau = 240 \text{ s}$, $CN = 20$ 個で計算したものである。これはかなり早い段階でコンパートメント内すべての酸化鉄が完全に還元されてしまっており、今回のコンセプトから逸脱する。この条件下では鉄試料の平均転化率は 100%として得られるが望まれた値ではない。また Figure 4.2 (c)については $SV = 27.8 \text{ s}^{-1} (100000 \text{ h}^{-1})$, $\tau = 360 \text{ s}$, $CN = 10$ 個とし、各コンパートメントの最先端にある酸化鉄が完全に還元された状態で周期的定常状態におちいる。このことも望ましい状況ではない。したがって、今回の評価対象は Figure 4.2 (a)のように完全に還元される個所がないままに周期的定常状態を迎えることができたものとする。

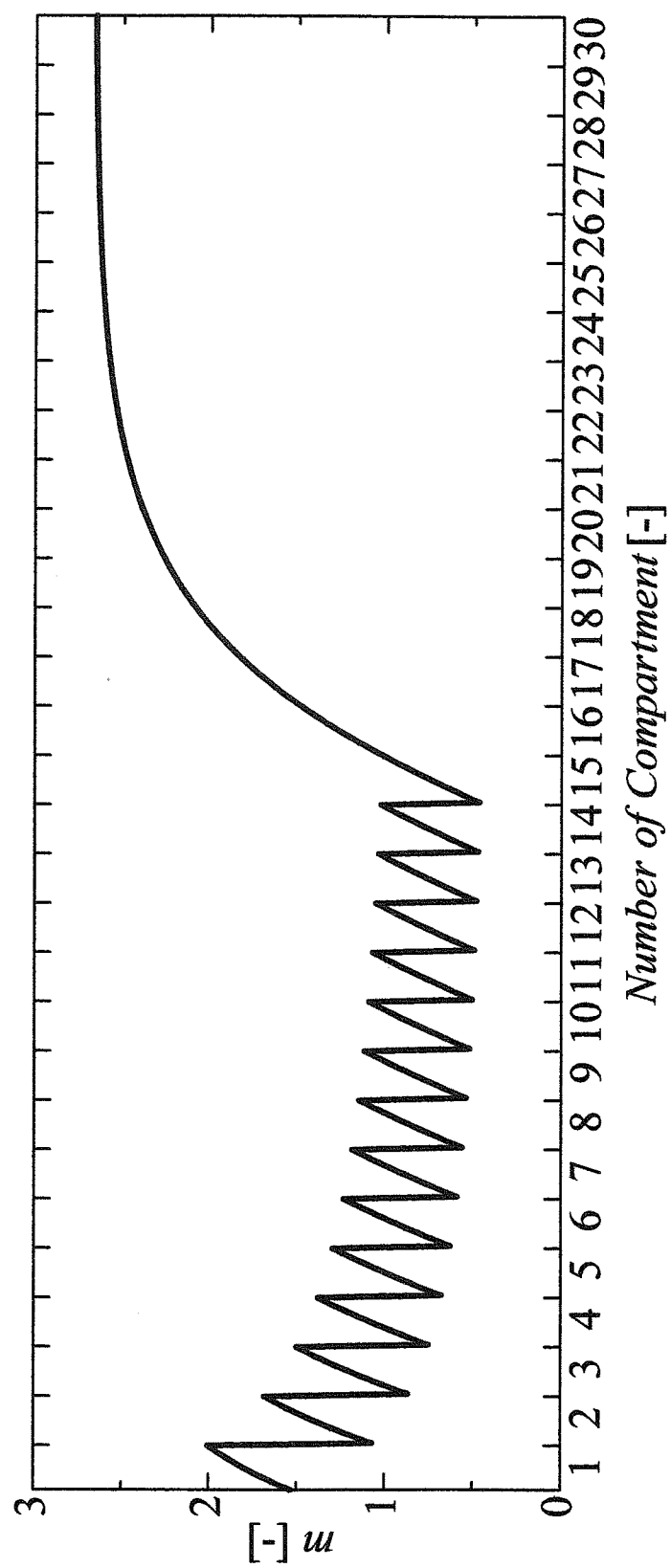


Figure 4.2(a) $SV = 200000$ [h^{-1}], $\tau = 180$ [s], $CN = 55$ [-]での計算結果

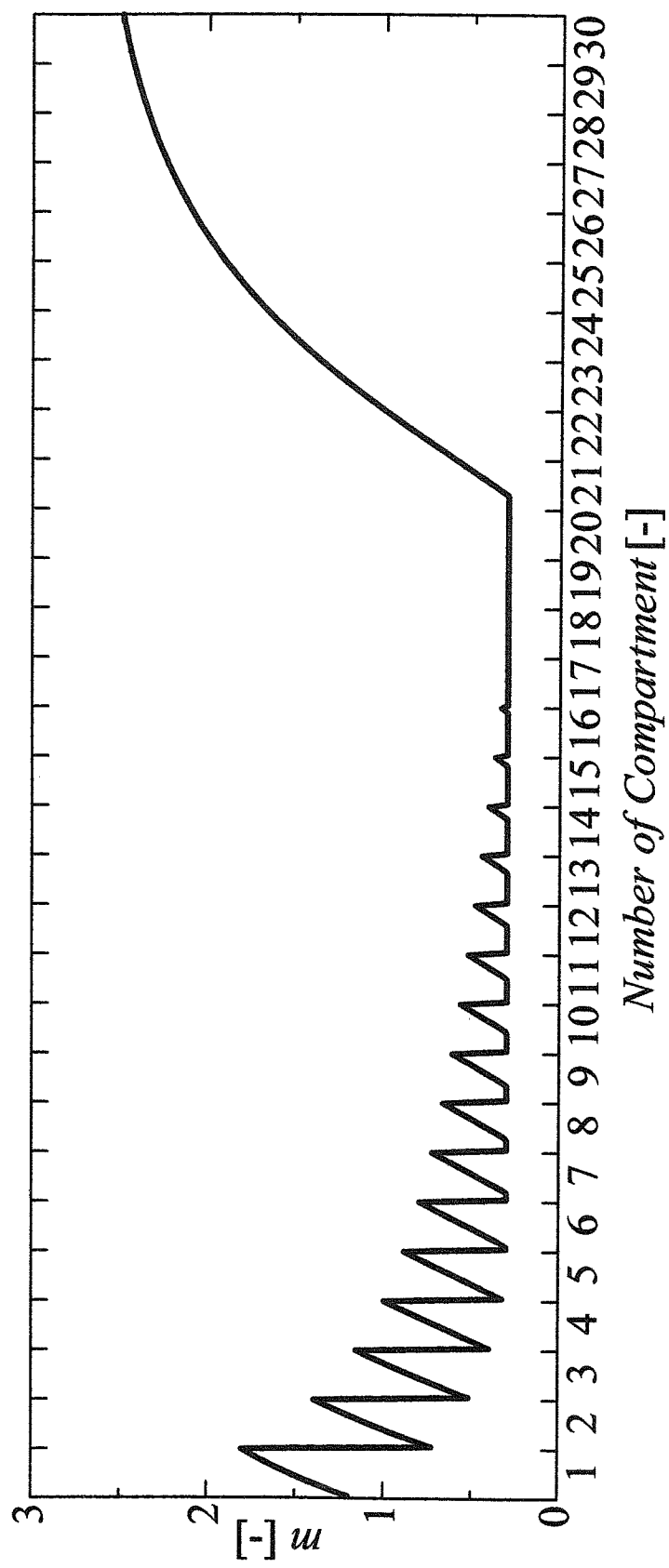


Figure 4.2(b) $SV = 200000$ [h^{-1}], $\tau = 240$ [s], $CN = 20$ [-]での計算結果

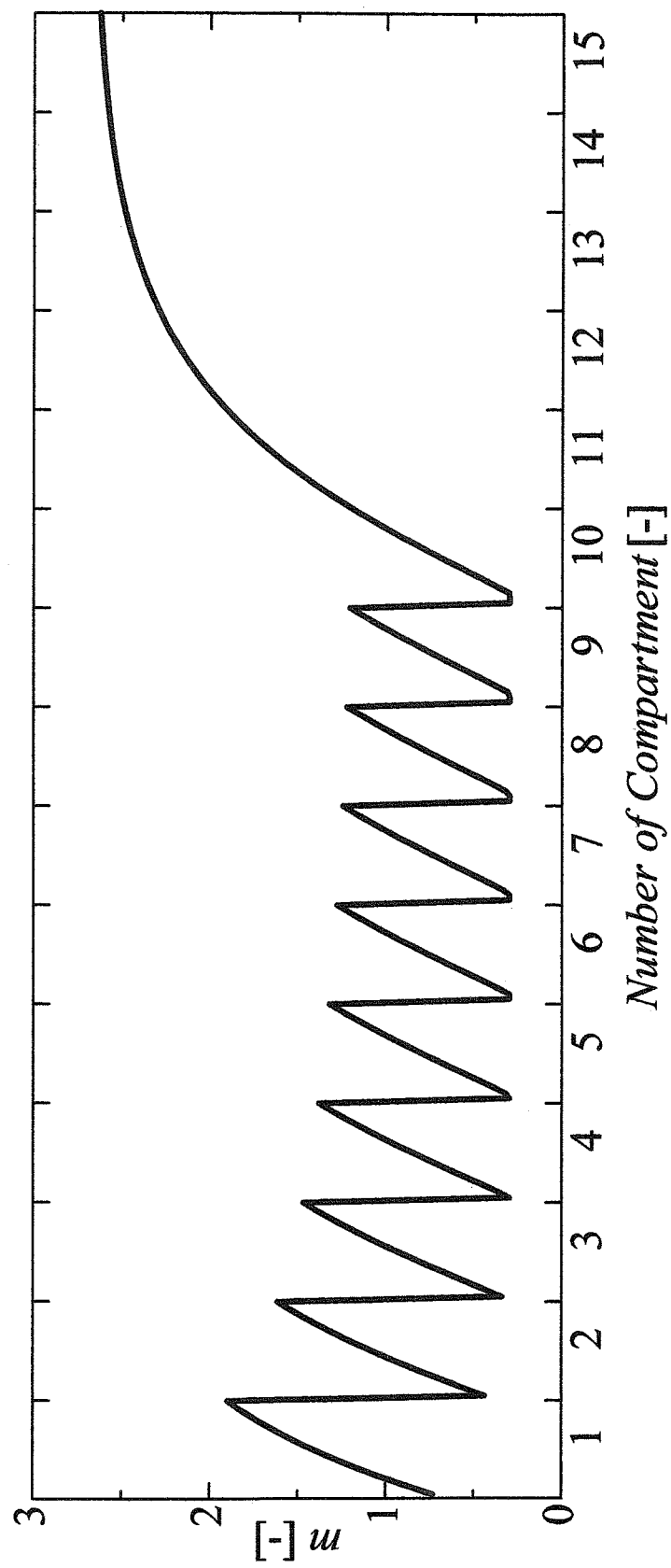


Figure 4.2(c) $SV = 100000$ [h^{-1}], $\tau = 360$ [s], $CN = 10$ [-]での計算結果

4.4 結果と考察

- CN (コンポーネント中につなされるコンパートメントの数)について

長いことで圧力損失や下流の材料への無駄な暴露をもたらすため、可能な限り短くしたいものである。しかし、これをあまりに短くしてしまった場合には、入口から供給された原料ガス(還元時は水素、酸化時は水蒸気)が十分に反応をする前に系外へ排出されてしまうことになる。仮にある程度以上の長さをもっていても圧力損失や材料劣化等の因子が無視できるとすると、反応器の軸方向への長さは反応器内の状態に影響を及ぼさない。今回の計算は上記の仮定のもとで行っているため、コンパートメントの数については十分に大きな値を用い、これを無視した形で SV および τ を決定し、後に改めて検討する。

- τ (ガスの入り口および出口の切り替え時間)について

先頭のコンパートメントの最先端の鉄試料については、入口ガスに晒され続けることから、 SV に依存せずある決まった形で酸化数が増加する。その変化の仕方を示したのが Figure 4.3 である。これは、初期において鉄試料がすべて Fe_3O_4 の状態にある場合の計算結果であるが、この結果から入口付近の鉄試料が完全に還元されるのが 500 s 程度だということがわかる。これは最初が Fe_3O_4 の状態にあるという最も緩い条件の中での結果である。擬似移動層型反応器を用いた場合は、先頭にあるコンパートメントはすでにいくらか水素にさらされた状態にある。したがって少なくとも 500 s 以上の間先頭のコンパートメントとして水素にさらされていた場合、すなわち切り替え時間が 500 s 以上であった場合には、必ず完全な還元が起こり、本研究のコンセプトに沿わない。このため、切り替え時間は少なくとも 500 s 以下としなければならない。同様のことは酸化側(水素製造)にも言える。Figure 4.4 に示した通り、入口付近鉄試料の水蒸気による酸化は 45 s 程度で完了してしまうため、こちらの切り替え時間の限界は 45 s とする。

- SV (コンパートメント一つに対する空間速度)について

この値についても見積もりを立てるため、各コンパートメントは切り替え時間ごとに一つずつ

つ切り離されることから、1 個のコンパートメントについて固定床反応器として、反応器内の酸化数プロファイルを計算した。すくなくともコンパートメントの入口付近が完全に還元されることをなくすことを目標にしているため、ちょうど最先端の鉄試料が完全に転化されたときの鉄試料のプロファイル還元時($t = 540$ s) と酸化時($t = 45$ s) についてそれぞれ Figure 4.5 と Figure 4.6 に示す。この図から、ともに SV が 2.8 s^{-1} (10000 h^{-1}) から 5.6 s^{-1} (20000 h^{-1}) 程度では、ひとつのコンパートメントさえ満足に還元または酸化をしきれない。また、 278 s^{-1} (1000000 h^{-1}) 以上ではほとんど平らなプロファイルを示す、このことは材料の均一な利用という観点では良好な結果と言えるが、未反応ガスの破過量が大きくなっていることを示し、現実的には十分なコンポーネントサイズを確保することが困難になる。したがって、 SV については 13.9 s^{-1} (50000 h^{-1}) から 139 s^{-1} (500000 h^{-1}) 程度が有効な範囲であると考ええる。

以上より範囲を決められた二つのパラメータについて、 SV を固定し τ を変化させた場合の $\bar{X}$ の変化を還元時について Figure 4.7(a), (b) に、酸化時について Figure 4.8 (a), (b) にしめた(ただし+印は、各コンパートメントの入口付近が完全な還元・酸化に達しているものであるが参考に記した。コンパートメント内全てが完全な還元または酸化をされない限り同一の直線に乗ってくると考えられる)。Figure 4.7(a) および Figure 4.8 (a) については、各 τ における SV と $\bar{X}$ の関係を、また SV を固定したときの τ と $\bar{X}$ の関係は Figure 4.7 (b) および Figure 4.8(b) に示した。ここからわかる通り、 $\bar{X}$ は以下に示す形で SV と τ の両方とも直線的に依存する結果になっている。さらに Figure 4.7 (a) および Figure 4.8 (a) の各直線の傾き(ここでは λ とする)をそれぞれ対応する τ に対してプロットした Figure 4.9 および Figure 4.10 が再び比例関係になることから、還元時と酸化時ともに以下のようにあらわすことができた。ただし α は比例定数とする。

$$\bar{X} = \alpha \cdot SV \cdot \tau \quad (4-20)$$

これらが直線になった理由としては、次のように考えられる。各コンパートメントが一部でも完全な還元を示さず、またなるべく大きい転化率を得ようとする中で、コンポーネントのうちで先頭のコンパートメントが占める割合は小さくすることになり、そのコンパートメント内のプロファイルはほとんど直

線となる。したがってこのような結果となり、またこのことから式(4-21)の $\bar{X}$ に値を決めることで、次の Figure 4.11 および Figure 4.12 のような操作線を得ることができる。図中の数字は $\bar{X}$ の値である。

この図によって、目標の転化率を設定したうえで必要な SV が決定されたときに、それに対応して切り替え時間が一義的に決まるという結果を得た。たとえば、 $SV=52.8 \text{ s}^{-1} (190000 \text{ h}^{-1})$ のときに $\bar{X}=0.8$ を達成するとなると、 τ を 180 s で操作することを必要とする。ただし、 τ については、完全な還元・酸化を避けるという条件から、還元側(水素貯蔵)では 500 s 以下、酸化側(水素製造)では 45 s 以下という制約条件が付く。また SV が大きくなると、短い時間での切り替えとなり、またその短い切り替え時間の間でさえ得られる鉄試料の転化率に違いがほとんどない。このことは実際の操作における困難さをまねき、期待通りの鉄試料のプロファイルを得ることができない可能性が高まる。操作の安定性を考えれば、 $\bar{X}$ の変化が顕著となる部分で操作を行うことが必要である。また SV を大きくしてしまうことはあまりに大きくしてしまうと、必要なコンポーネントのサイズが大きくなってしまい、現実的には圧力損失等の問題が出てきてしまうことに注意しなければならない。また $\bar{X}$ が 1 以上の条件下では多くの場合に、コンパートメントの最先端部で完全な還元または酸化が起きていることに注意する必要がある。

ここで、本研究による適切なパラメータの一つとして $SV=52.8 \text{ s}^{-1} (190000 \text{ h}^{-1})$, $\tau=180 \text{ s}$ を決定し(このとき $\bar{X}=0.8$ となる)、最後に CN つまりコンポーネント内につながるコンパートメントの数を決定する。Figure 4.13 には SV および τ を上記の値で固定したまま、 CN の値を変化させ、鉄試料の平均転化率を計算したものである。 $CN=40$ 個のときの値にくらべ $CN=20$ 個のときではほとんど全くかわらず、 $CN=15$ 個のときでも 99.9% の一致をみせる。したがって CN については 20 個程度で充分であると考えられる。また酸化時については同様の計算から $SV=38.9 \text{ s}^{-1} (140000 \text{ h}^{-1})$, $\tau=20 \text{ s}$ のときに $\bar{X}=0.8$ となる。

本操作は、還元(水素貯蔵)と再酸化(水素製造)を繰り返す操作を目指した装置である。しかしこれまで議論してきた、 SV , τ , CN のパラメータは、還元および再酸化の初期条件をそれぞれ完全な Fe_3O_4 および下限酸化数の状態にある Fe であるとしている。このことから、還元および再酸化一回ずつを一サイクルとし、計算によって三サイクル目の還元までを行い、反応器内鉄試料の状態を検討した。計算条件は、毎サイクルとも還元時 $SV=44.4 \text{ s}^{-1} (160000 \text{ h}^{-1})$, $\tau=180 \text{ s}$, $CN=20$

および、酸化時 $SV = 30.1 \text{ s}^{-1}$ (110000 h^{-1}), $\tau = 18 \text{ s}$, $CN = 20$ 個とした。また、それぞれの初期条件については、直前の操作が終了した際のコンポーネント内最前のコンパートメントの条件を引き継ぐものとする。たとえば、二サイクル目の還元操作は、一サイクル目の酸化操作において周期的定常状態になった後に次々と切り離されるコンパートメントが CN 個並んだ状態を初期状態として計算する。このような方法で計算した結果、二サイクル目の還元と三サイクル目の還元において、それぞれ周期的定常状態を経たあとのコンパートメント内プロファイルは誤差が 10% 前後のほぼ等しいものとなった。当然三つのパラメータを変化させれば、各サイクル間でのさらなる一致をみることができるが、このことから一サイクル目の酸化以降は初期状態が均一な状態でないにもかかわらず、同一のパラメータで容易にサイクルを経た後にも周期的定常状態に持ち込むことが可能であると示唆された。またそのパラメータは初期状態を均一な状態と仮定した場合のパラメータと大幅に変わるものではなく、Figure 4.11 および Figure 4.12 の操作線が有効であることもわかった。

本反応器を用いた場合のエネルギー評価は以下のように検討した。本研究で用いた酸化鉄による水素貯蔵および水素製造について、 $\frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \frac{3}{4}\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ に示される反応によって水素を 1mol 貯蔵し、 $\frac{3}{4}\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$ なる反応によって再び 1mol の水素を製造するために必要なエネルギーは、673 K (400 °C) における等温反応器を仮定した場合には主として以下のものがあげられ、合計 123.9 kJ となる。

①	還元時の供給水素・材料酸化鉄の昇温顕熱	...	10.8 kJ + 17.5 kJ
②	還元時(吸熱反応)の反応熱	...	28.9 kJ
③	酸化時の供給水蒸気の製造潜熱・顕熱	...	44.0 kJ + 5.7 kJ
④	酸化時の供給水蒸気・材料鉄の昇温顕熱	...	10.5 kJ + 6.5 kJ

得られた水素から $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の反応によってエネルギーを取り出すとすれば 241.8 kJ のエネルギーを得ることから約 51% のロスを生むことになる(ただし還元時および酸化時の生成物がもつ熱量と酸化時の反応発熱をすべて捨てるとする)。ここで、第二章・第三章で得られた反応の温度依存性を考慮した計算を行い、熱の有効利用の方法を検討する。計算については以下の

熱収支式を差分法によって解くことを行った。ただし、反応器については各コンパートメントが完全断熱されているものとし、隣同士のコンパートメント間の熱の授受は流体の持ち込む熱量によるもののみとした。また、熱容量 C_p および熱伝導率 k については純物質の値([39][40][41])とそれぞれの状況下における物質の存在モル比を用いて混合物の値として与えた。

$$\begin{aligned} & \left\{ (1-\varepsilon) \rho_z^s C_{p_z}^s + \varepsilon \rho_z^g C_{p_z}^g \right\} \frac{\partial T}{\partial t} \\ & = (1-\varepsilon) \frac{\partial^2 (k_z T)}{\partial z^2} - \varepsilon u \frac{\partial (\rho_z^g C_{p_z}^g T)}{\partial z} + (1-\varepsilon) \rho_z^s r \Delta H - \frac{L_o}{S_i} U (T - T_o) \\ & \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad \text{at} \quad z = n\zeta \quad (0 \leq n \leq CN) \end{aligned}$$

その結果、以下のことが分かった。

i) 水素貯蔵時について

標準操作条件(条件 I)を $SV=52.8 \text{ s}^{-1} (190000 \text{ h}^{-1})$, $\tau=180 \text{ s}$, $CN=20$ 個とし

- ① 固相を 673 K(400℃)にプレヒーティングし水素を 673 K(400℃)で導入した場合、条件 I において転化率 67%を得る(反応器内の状態は Figure 4.14)。
- ② 固相をプレヒーティングせず(298 K(25℃))水素を 673, 693, 723 K(400, 420, 450℃)で導入した場合、それぞれ転化率 56, 72, 100 %を得る(693 Kの結果のみの反応器内の状態を Figure 4.15 に示す)。

ii) 水素製造時について

標準操作条件(条件 II)を $SV=38.9 \text{ s}^{-1} (140000 \text{ h}^{-1})$, $\tau=20 \text{ s}$, $CN=20$ 個とし

- ① 固相を 653 K(380℃)にプレヒーティングし水蒸気を 373 K(100℃)で導入した場合、条件 II において転化率 81%を得る。(反応器内の状態は Figure 4.16)
- ② 固相をプレヒーティングせず(298 K(25℃))水蒸気を 1073 K(800℃)で導入した場合、条

件Ⅱでは転化率は 27%程度。

- ③ 固相をプレヒーティングせず(298 K(25 °C))水蒸気を 673 K(400°C)で導入した場合、条件Ⅱのうち τ のみ 40 s にすることで転化率は 83%を得る。ただし出口付近のコンパートメントは 373 K(100 °C)を下回り、水蒸気の凝縮がおきてしまうと考えられる。

- ④ ③の条件にくわえ $CN = 4$ 個としたが出口付近が 100°Cを下回することは改善されなかった。

(反応器内の状態は Figure 4.17)

水素貯蔵時①では逐次加えるコンパートメント内の固相及び導入する気相ともに等温反応器を仮定した場合の温度まで上昇させて反応を進行させているが、還元反応が吸熱反応であるため装置内温度は 673 K(400 °C)を下回り、転化率も等温反応器を仮定した場合の 80%を下回る結果となった。しかし、転化率の減少はかなり小さなものであり、反応後のガスが持つ熱量により反応熱のほとんどが補われ 28.9 kJ の反応熱供給を抑制することが可能となっている。水素貯蔵時②では新たに加わってくる固相のヒーティングを気相の持つ熱によってすべて賄う操作となっている。したがって入口ガスの温度が高ければ高いほど固相は高い温度まで昇温されることから転化率を向上させることとなり、入口ガスが 693 K(420 °C)のときに等温反応器に近い転化率を示し、このことは固相の顕熱および反応熱を供給することなく気相への熱供給を多少(10.8kJ から 11.5 kJ へ)増やした操作を可能とする。

水素製造時①は、ある程度供給する水蒸気の温度が低くても、酸化反応が発熱反応であることからこの熱によって反応器内の温度を上昇させることを可能とした。このことによって水蒸気の顕熱 10.5 kJ を抑制することが可能となる。水素製造時②～④においては、反応熱によって加熱されたガスが持つ熱量によって、新たに加わるコンパートメント内の鉄が加熱され、その顕熱 6.5 kJ を抑制することが可能であることがわかった。しかし、②、③においてコンパートメント数が多いことから、ガスの持つ熱量によってコンパートメント内の鉄材料を加熱しきることができず、最後尾のコンパートメント内温度が 373 K(100 °C)を下回る結果となり、水の凝縮がおこると考えられた。これに対し④において、コンパートメント数を減らし計算を試みたが、室温程度のコンパートメントを短時間に以上まで加熱することは不可能であった。しかし、反応終了後に系外へ外された反応器内材

料は依然高温であり大きな熱量を持つ。したがってこれらの熱を新たに加わる固相のプレヒータに利用することでさらに効率化が望めるものとする。ここではそこまでの結果を得てはいないが、仮に水蒸気の凝縮を考えなければ、たとえば水素貯蔵時②と水素製造時①を組み合わせのときには、水素 1 mol を貯蔵・製造するために必要な熱量は合計で 67.7 kJ となり、等温反応器を仮定した場合に想定された 50% のロス を 25% にまで低減させることがわかった。また、第二章・第三章の結果から水素による還元反応よりも水蒸気による酸化反応がかなり速いため、水素貯蔵時にはかなり早い段階で反応がストップしてしまい出口ガスにはかなりの量の水素がふくまれる。したがって出口ガスに含まれる水蒸気を吸着材等によって取り除き、再びリサイクルして利用する必要がある。しかし、水素貯蔵反応が吸熱反応であることを考慮すれば、吸着において発生するであろう吸着熱を反応熱の補充に当てることが可能であるとする。本反応器を設計する上で次のステップの検討課題として、これらの熱の有効利用を可能にする反応器の設計を行うことになると考えている。

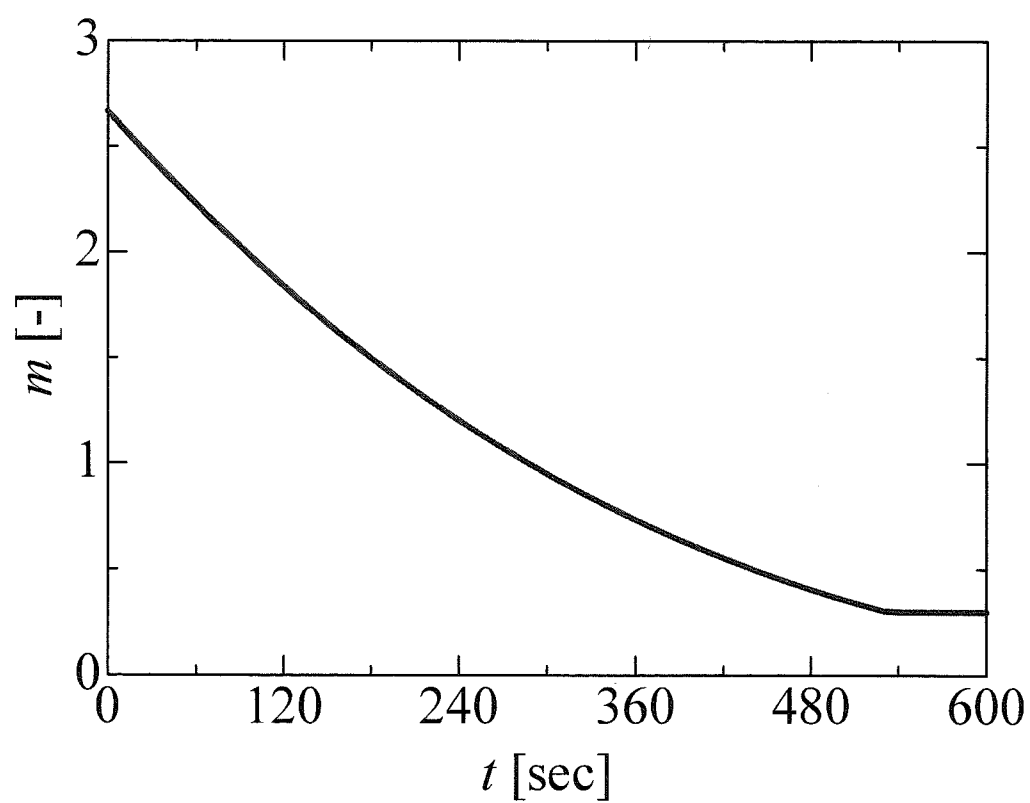


Figure 4.3 コンパートメント入口にある鉄試料の還元による酸化数変化の計算結果

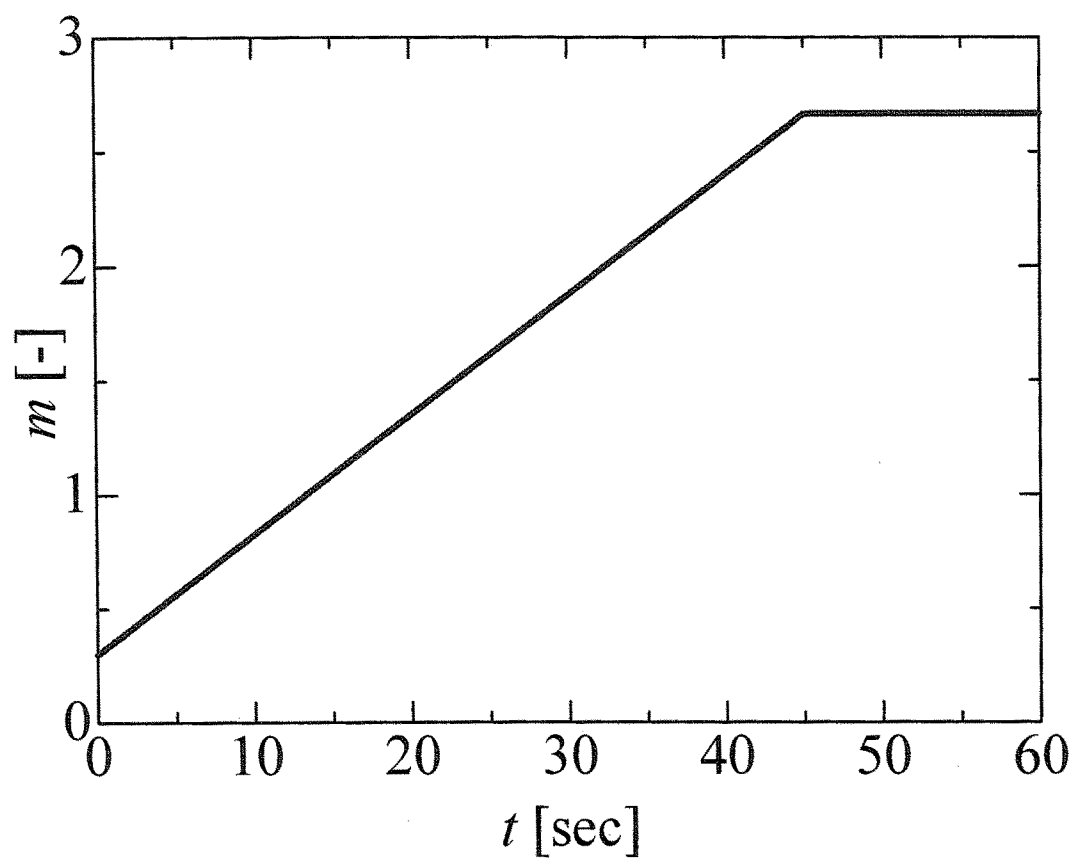


Figure 4.4 コンパートメント入口にある鉄試料の酸化による酸化数変化の計算結果

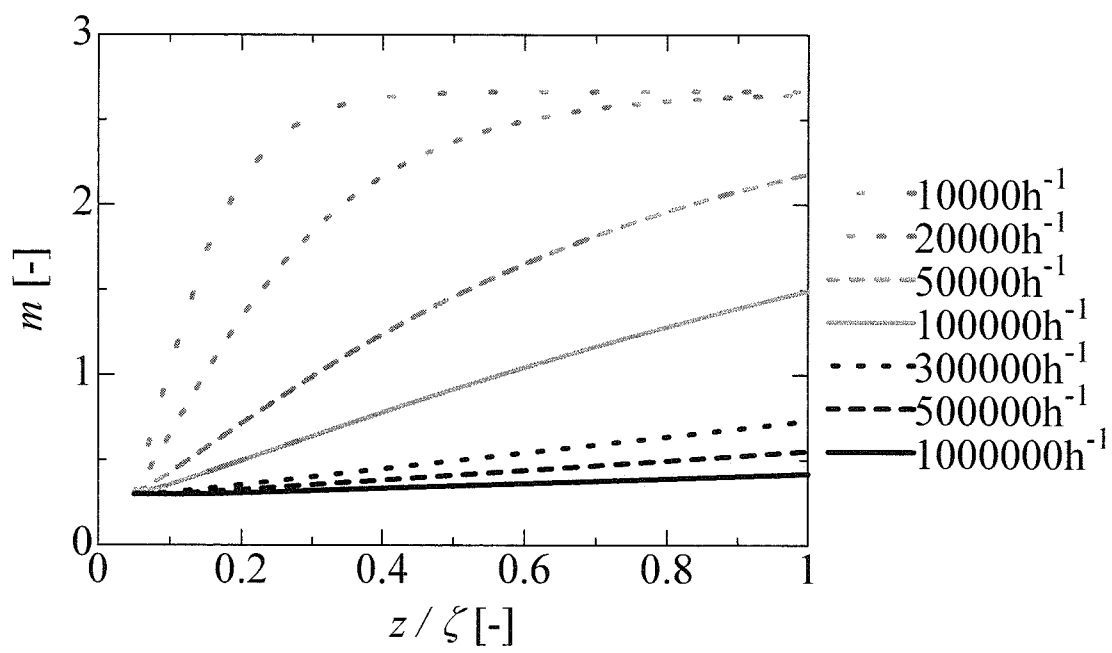


Figure 4.5 各 SV のときの $t = 540$ s におけるコンパートメント内酸化数プロファイル(還元(水素貯蔵)ステップ)

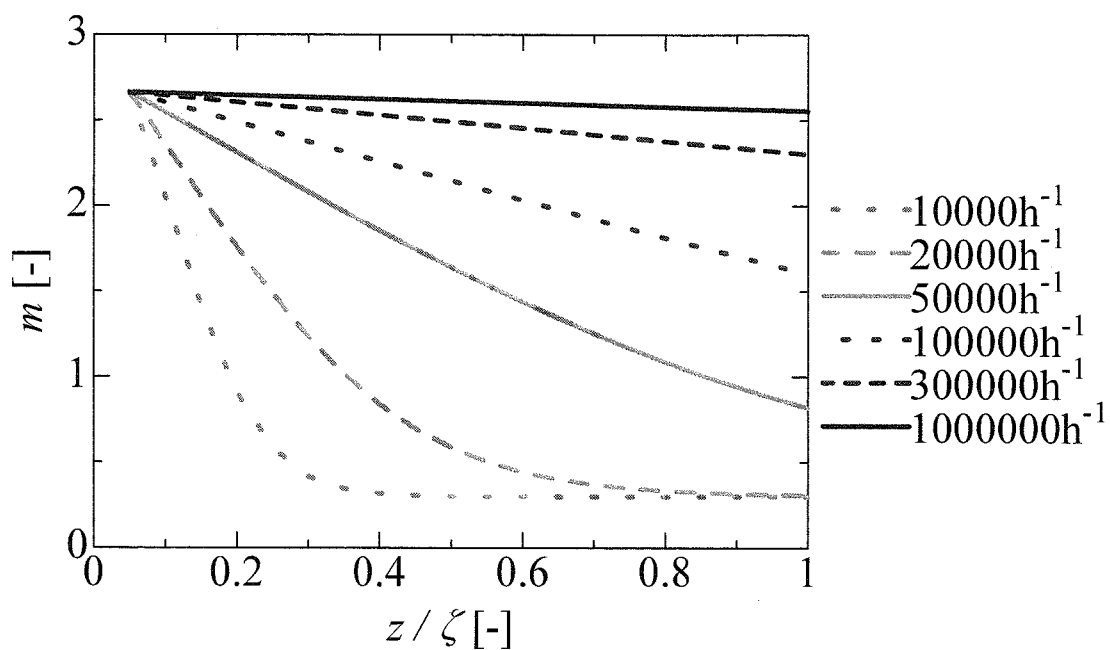


Figure 4.6 各 SV のときの $t = 45$ s におけるコンパートメント内酸化数プロファイル (酸化 (水素製造)ステップ)

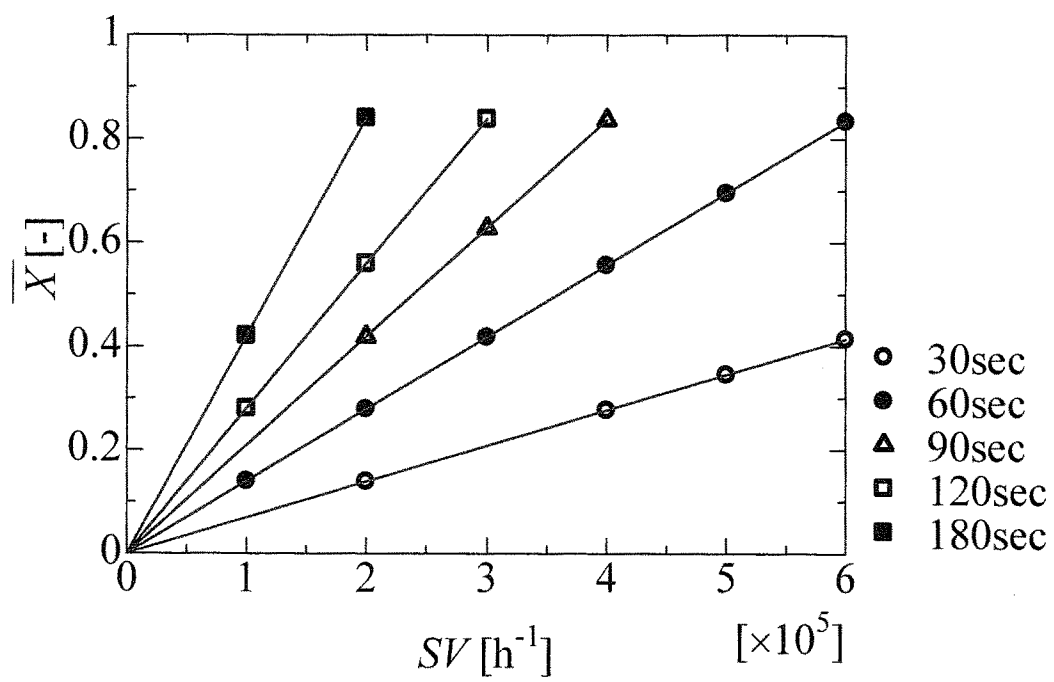


Figure 4.7(a) 各 τ のときの SV と $\bar{X}$ の関係(還元時)

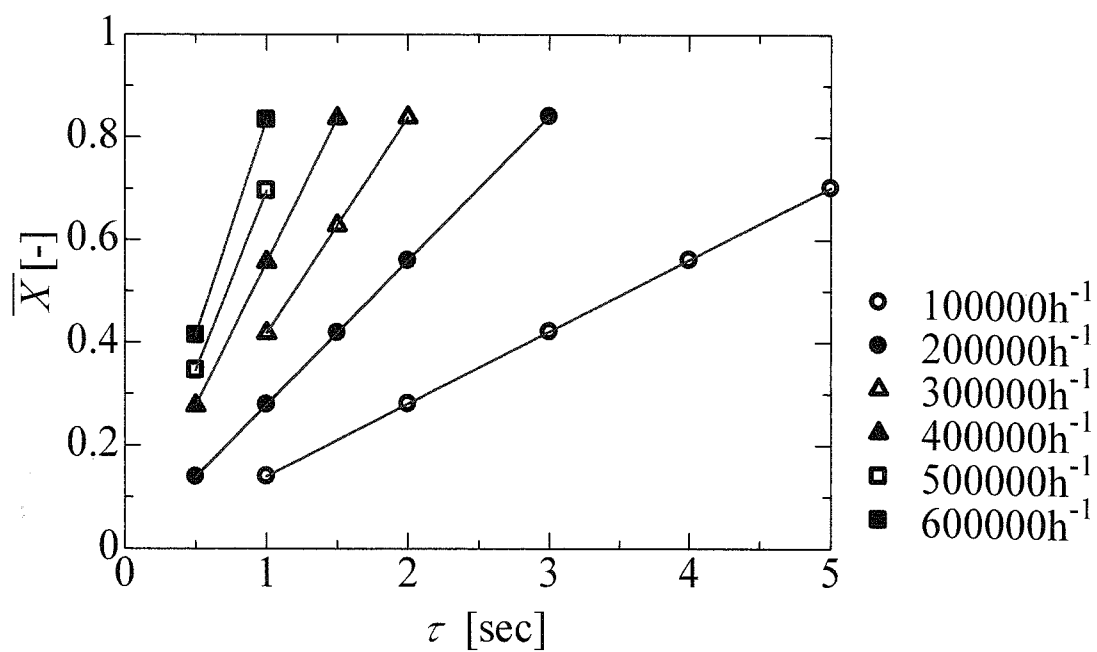


Figure 4.7(b) 各 SV のときの τ と平均転化率 $\bar{X}$ の関係(還元時)

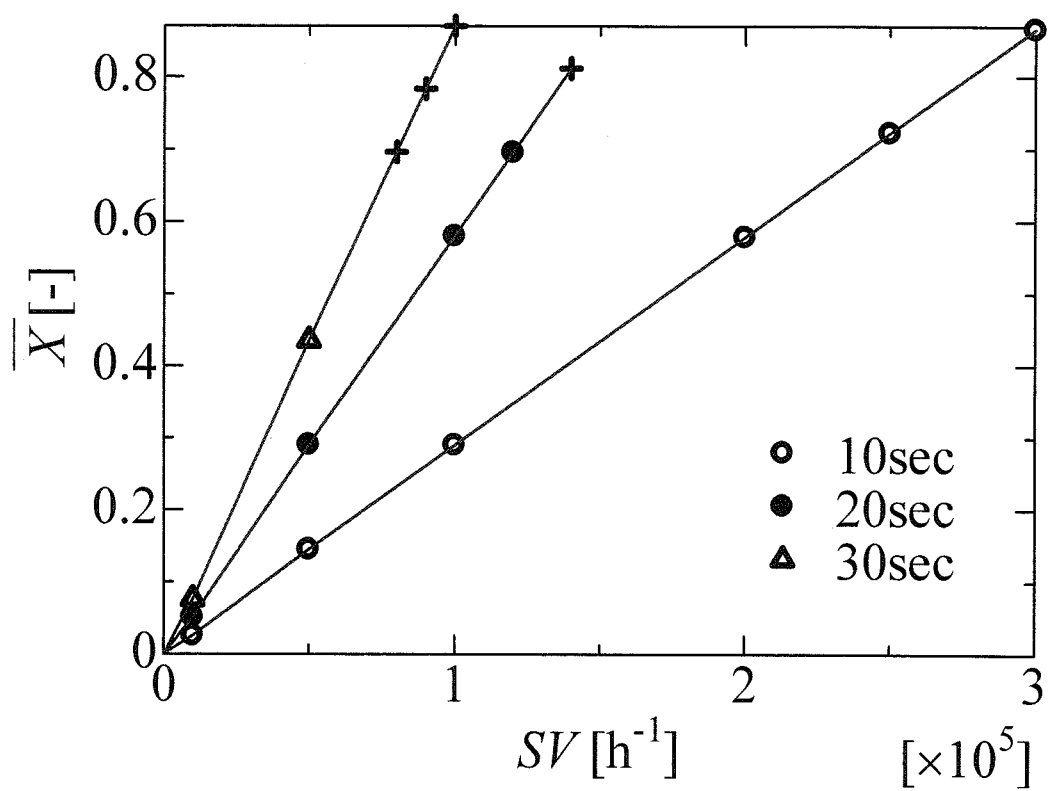


Figure 4.8(a) 各 τ のときの SV と $\bar{X}$ の関係(酸化時)

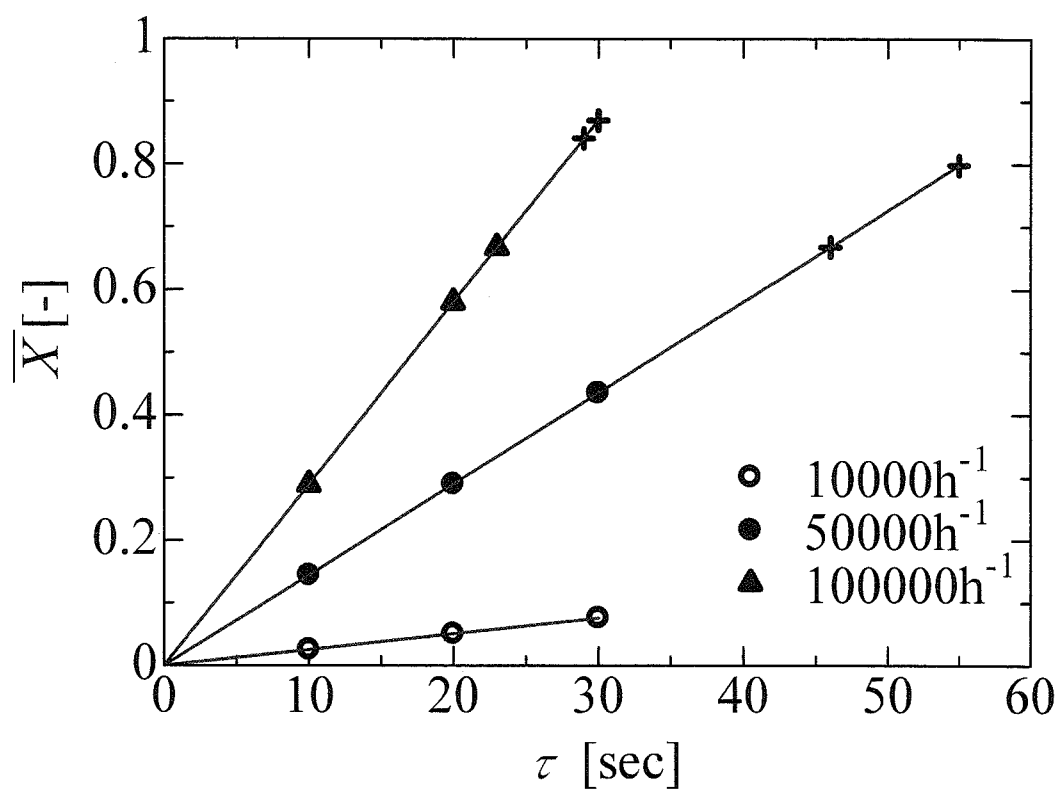


Figure 4.8(b) 各 SV のときの τ と $\bar{X}$ の関係(酸化時)

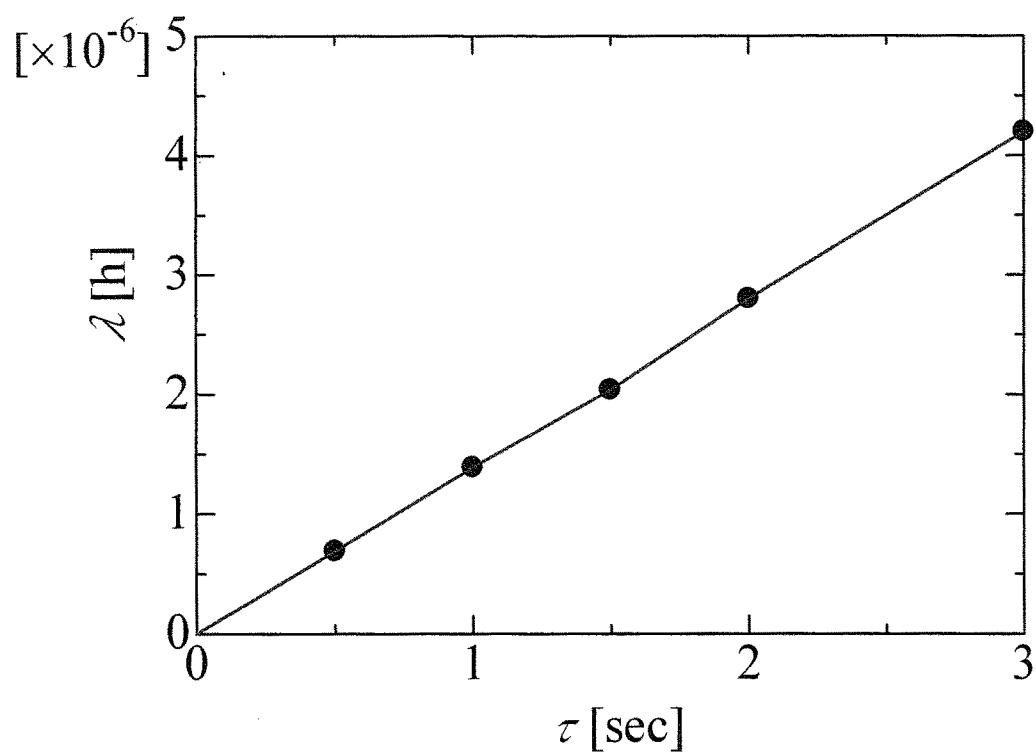


Figure 4.9 τ と Figure 4.7 (a) の各直線の比例定数の関係

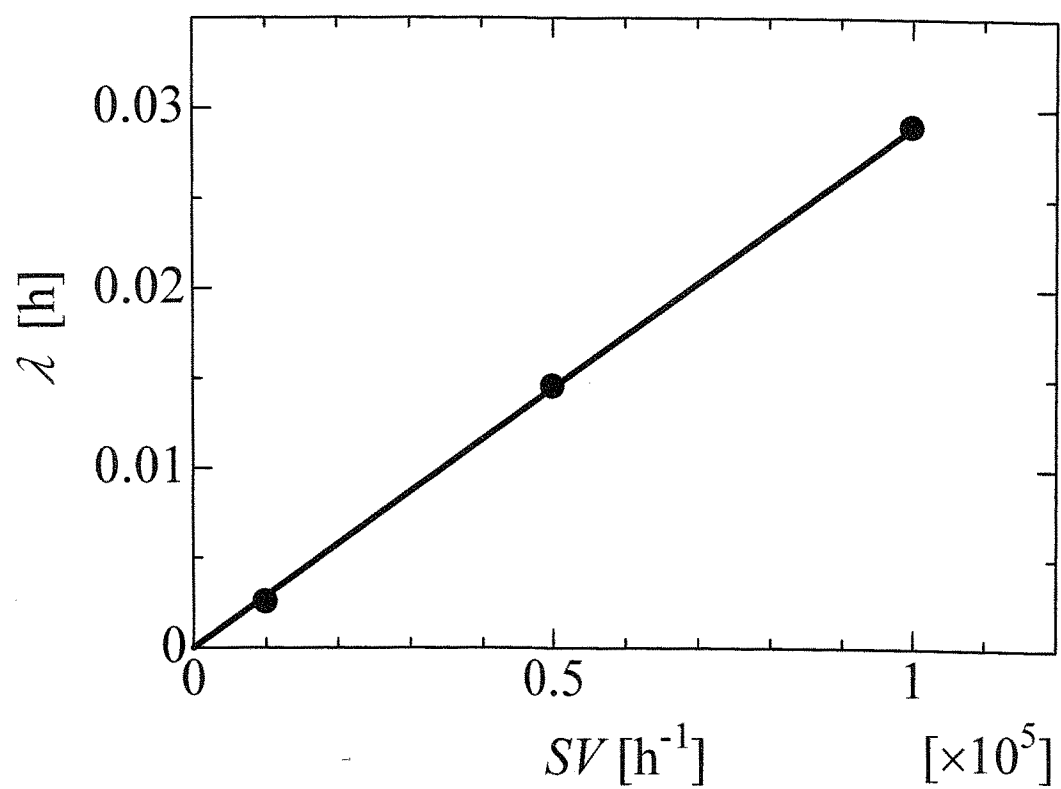


Figure 4.10 τ と Figure 4.8 (a) の各直線の比例定数の関係

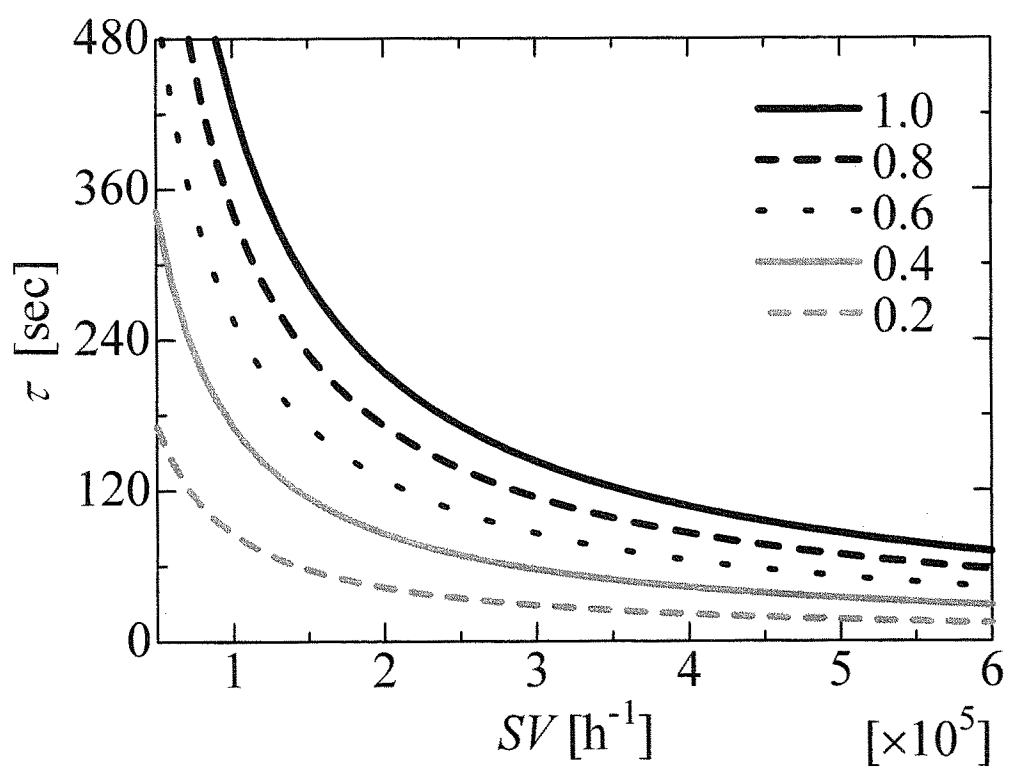


Figure 4.11 還元(水素貯蔵)時の各 $\bar{X}$ における τ と SV の関係

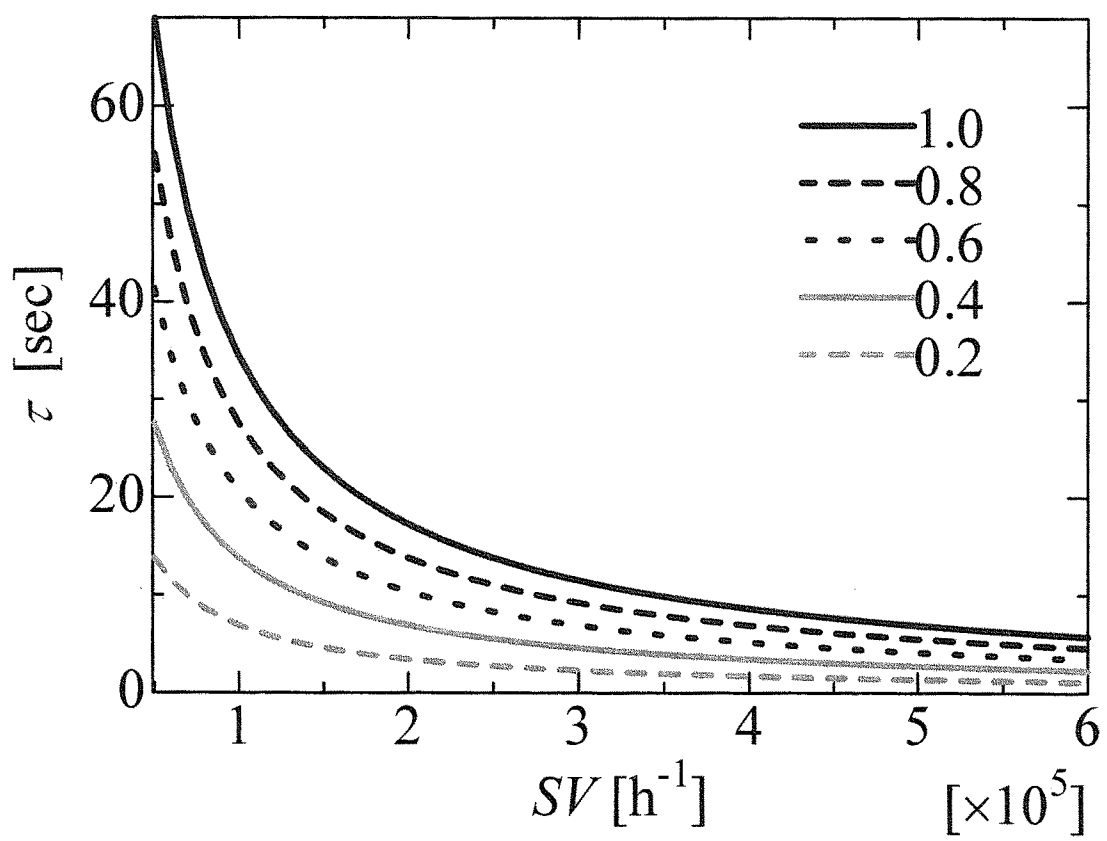


Figure 4.12 酸化(水素製造)時の各 $\bar{X}$ における τ と SV の関係

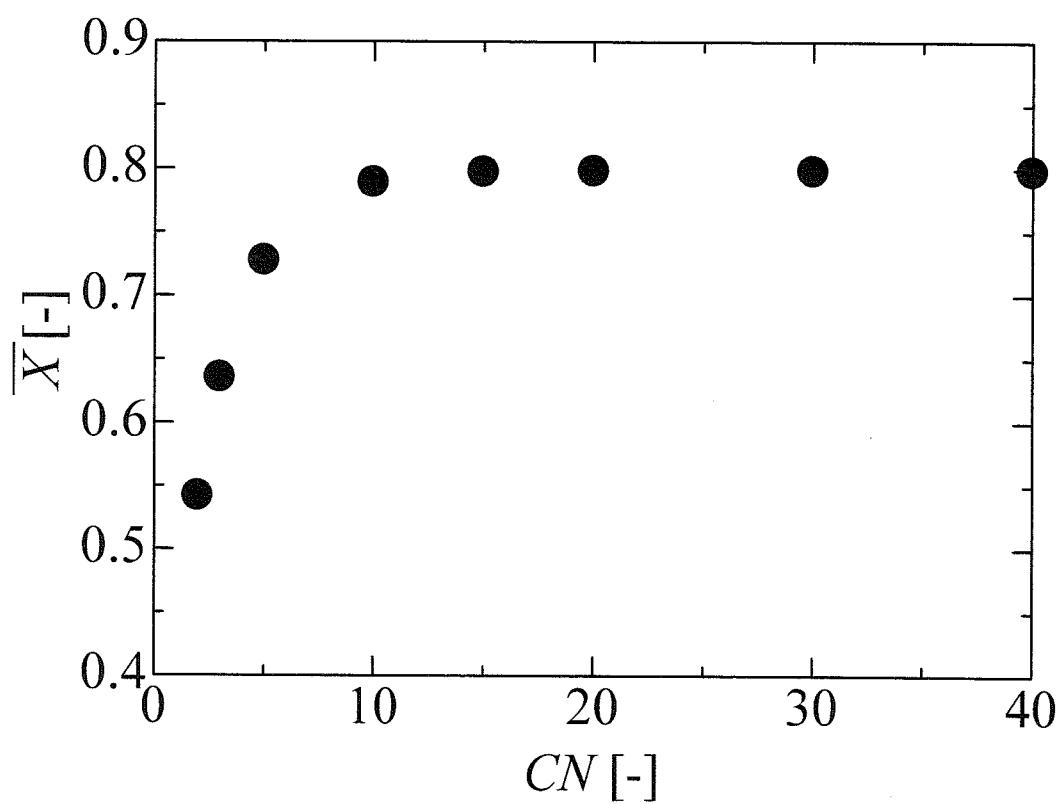


Figure 4.13 $SV=52.8 \text{ s}^{-1}$ (190000 h^{-1}), $\tau=180 \text{ s}$ における CN と $\bar{X}$ の関係

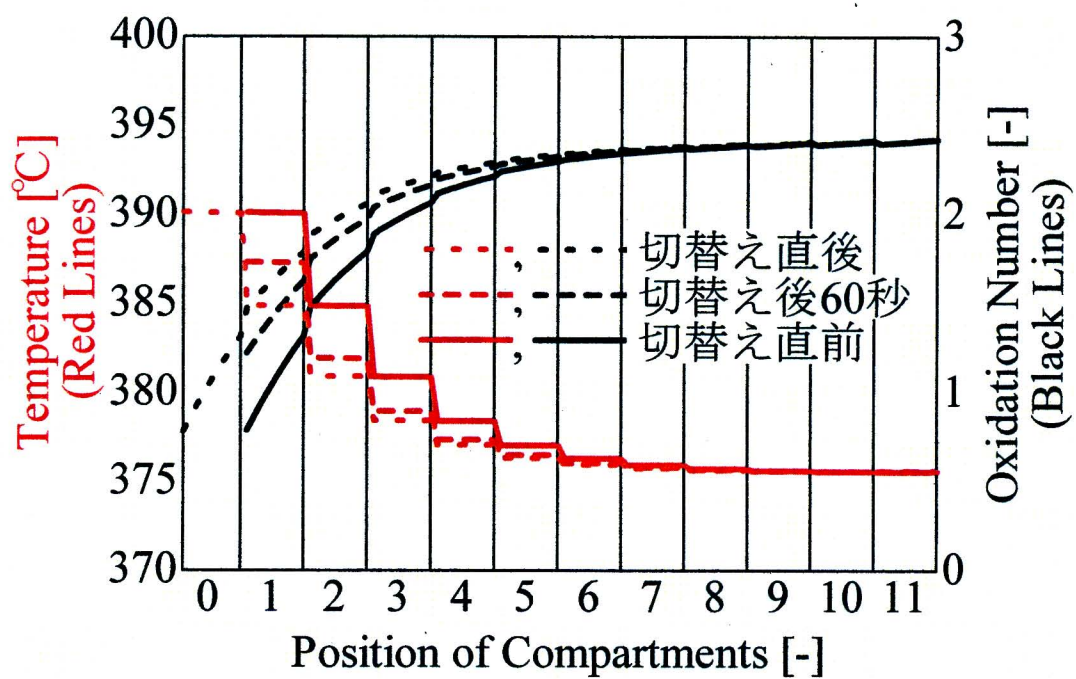


Figure 4.14 反応器内の温度変化および酸化状態の推移((i)-①)

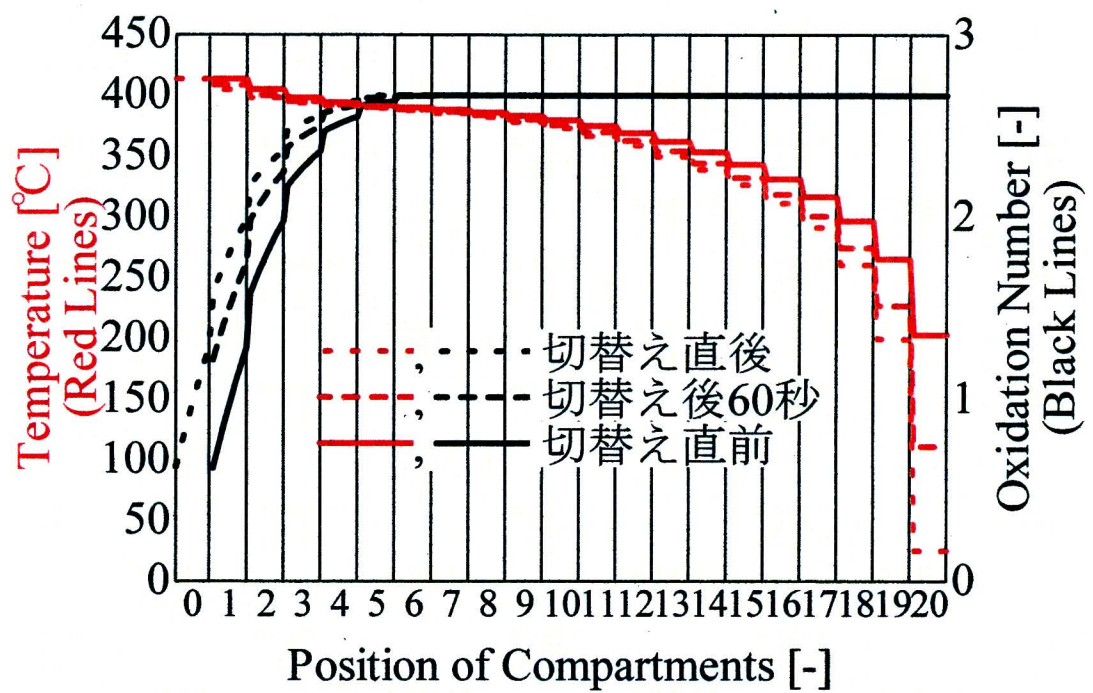


Figure 4.15 反応器内の温度変化および酸化状態の推移((i)-②)

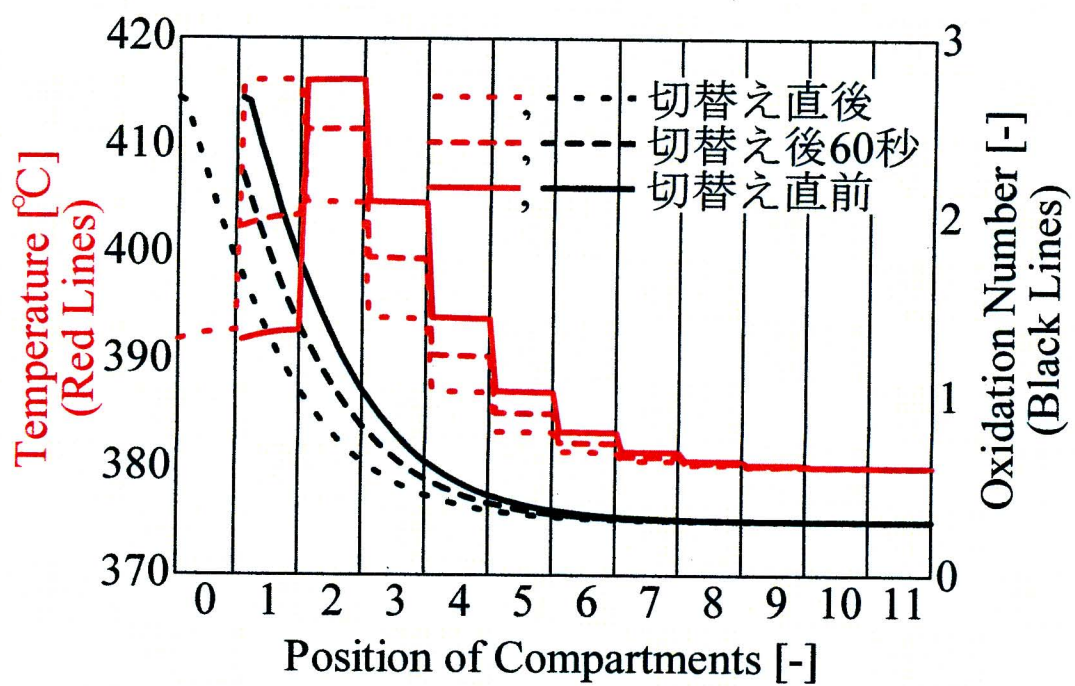


Figure 4.16 反応器内の温度変化および酸化状態の推移((ii)-①)

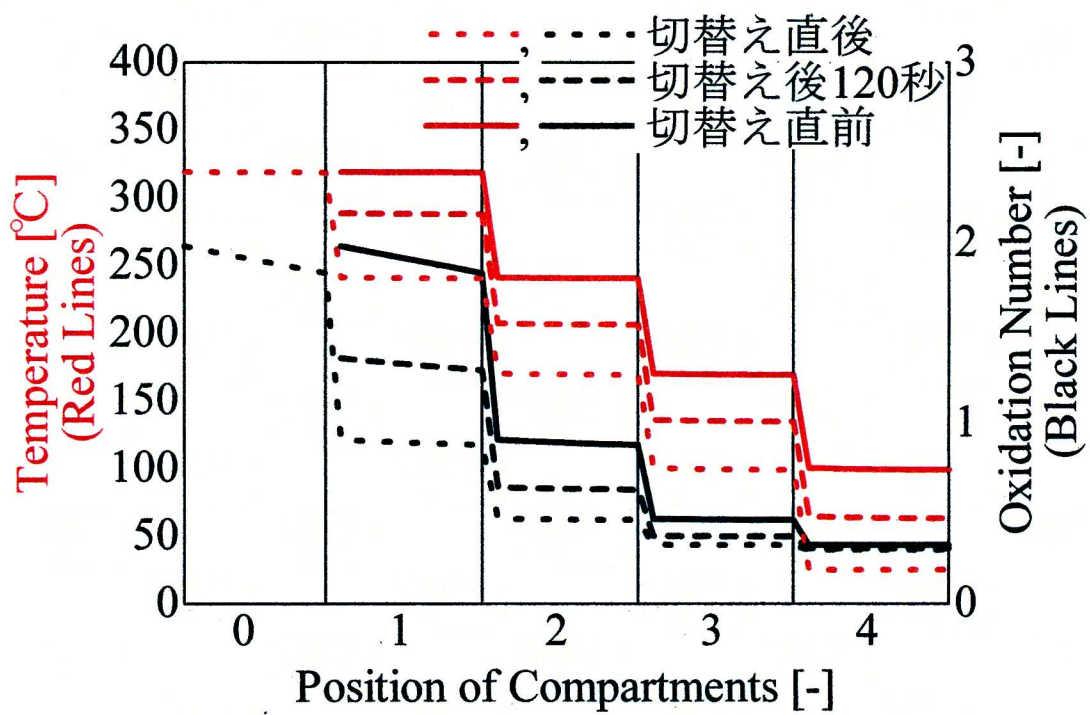


Figure 4.17 反応器内の温度変化および酸化状態の推移 ((ii)-②)

4.5 結言

第二章および第三章から得られた、水素による酸化鉄の還元反応の速度式と、水蒸気による鉄の酸化反応の速度式をもちい、今回提案する擬似移動層型反応器の設計を数値計算によって行った。その結果3つのパラメータ、ガス空間速度(SV)、反応器入口と出口の切り替え時間(τ)、一つのコンポーネントに含まれるコンパートメントの数(CN)について、 CN については充分大きな値を置いておくことで設計を後にまわすことが可能であり、また鉄試料の転化率が SV と τ の積に比例することがわかり、目標転化率が決定すれば SV と τ は1対1で決定できることが分かった。この操作を、実際の操作と同様に還元・再酸化のサイクルを連続して行った場合の計算結果から、サイクルを経た後にも周期的定常状態を容易に得ることが可能であると示唆された。

第五章 総括

第一章では、水素エネルギーシステムに関する近年の取り組みについて、またその中での水素貯蔵技術に関連する現状について延べた。また本研究で取り扱う、酸化鉄材料および水素関連技術についての研究動向や、反応器として検討した擬似移動層反応器の成り立ち等を述べた。

第二章では、水素による酸化鉄の還元反応が、熱重量計(TG)を用いた等温反応実験における重量変化測定の結果から、反応温度 573 K から 768 K までの間では未反応核モデルの表面反応律速で十分にあらわすことが可能であることを示した。このときのみかけの反応速度定数と水素分圧の関係から、反応速度は水素分圧に対して一次で表されることを明らかにし、それに基づいた Arrhenius 型であらわされる反応速度定数について、Kissinger 法を用いた速度論的解析から反応の活性化エネルギー(E_r)と前指数項(A_r)について、それぞれ $65.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $1.31\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ という値を得た。これらの結果から、不可逆反応とした場合の還元反応の反応速度式は以下のように水素分圧、鉄試料の酸化数および温度の関数としてあらわされた。

$$r_- = 4A_{r-} \left[\exp\left(-\frac{E_{r-}}{RT}\right) \right] P_{H_2} (m/m_h)^{2/3}$$

第三章では水蒸気による鉄の酸化反応について、反応温度 340°C 程度から 480°C までのあいだで、未反応核モデルのガス境膜拡散律速であらわされることがわかった。より低い温度の条件下では、特に反応後半において生成物層内拡散律速の式に非常によく一致をみせる。本反応における生成物とは Fe_3O_4 であり、このことから、反応後半においては Fe 粒子表層がより高密な Fe_3O_4 へと転化していくことから、生成物の層内を拡散することが律速となっていくと考えられる。水蒸気分圧に対する反応速度の依存性は Langmuir 型の形であらわされることがわかった。このことから、鉄の水蒸気による酸化反応が、Fe 原子に対する水蒸気の吸着が前駆平衡として存在している可能性が

示唆された。等温法による速度論的解析から、活性化エネルギーと前指数項は、吸着と反応についてそれぞれ $E_a = 23.8 \text{ kJ/mol}$, $A_a = 1.14 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$, および $E_{r+} = 29.7 \text{ kJ/mol}$, $A_{r+} = 10.3 \text{ s}^{-1}$ となった。以上のことから不可逆反応とした場合の酸化反応の水素貯蔵速度(モルベース)としての反応速度式は以下のように水蒸気分圧、鉄試料の酸化数および温度の関数としてあらわされた。負の値となるのは、酸化反応が水素の貯蔵反応ではなく水素の放出反応であることによる。

$$r_+ = -\frac{4(m_h - m_l) A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left(\frac{(-E_{r+} + E_a)}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})}{3m_h \left[1 + A_a \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2}) \right]}$$

さらに第二章の結果とあわせて、可逆反応としての反応速度式は以下のように得られた。

$$r = 4A_{r-} \left[\exp\left(\frac{-E_{r-}}{RT}\right) \right] P_{H_2} (m/m_h)^{2/3} - \frac{4(m_h - m_l) A_{r+} \cdot A_a \left[\exp\left(\frac{(-E_{r+} + E_a)}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2})}{3m_h \left[1 + A_a \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \right] (P_{total} - P_{H_2}) \right]}$$

第四章では、第二章および第三章から得られた、水素による酸化鉄の還元反応の速度式と、水蒸気による鉄の酸化反応の速度式をもちい、今回提案する擬似移動層型反応器の設計を数値計算によって行った。その結果3つのパラメータ、ガス空間速度(SV)、反応器入口と出口の切り替え時間(τ)、一つのコンポーネントに含まれるコンパートメントの数(CN)について、 CN については充分大きな値を置いておくことで設計を後にまわすことが可能であり、また鉄試料の転化率が SV と τ の積に比例することがわかり、目標転化率が決定すれば SV と τ は1対1で決定することが分かった。この操作を、実際の操作と同様に還元・再酸化のサイクルを連続して行った場合の計算結果から、サイクルを経た後にも周期的定常状態を容易に得ることが可能であると示唆された。

Nomenclature

A_{r^-}	frequency factor of reduction [$\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
A_{r^+}	frequency factor of oxidation [s^{-1}]
A_a	frequency factor of adsorption [Pa^{-1}]
a	constant in equation (3-1) [$\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
b	constant in equation (3-1) [Pa^{-1}]
C_{Fe}	amount of iron packed in the reactor [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
C_{H_2}	amount of converted hydrogen per volume [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
C_{H_2O}	amount of converted water vapor [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
CN	number of compartments in a component [-]
Cp^g	heat capacity of gas phase [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
Cp^s	heat capacity of solid phase [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
E_{r^-}	activation energy of reduction [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
E_{r^+}	activation energy of oxidation [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
E_a	activation energy of adsorption [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
K	adsorption constant [Pa^{-1}]
k_-	apparent rate constant of reduction [$\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
k_+	rate constant of oxidation [s^{-1}]
k_z	effective thermal conductivity [$\text{J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
L	length of reactor [m]
L_o	circumferential length [m]
m	oxidation number of iron [-]
m_h	higher limit of oxidation number [-]
m_l	lower limit of oxidation number [-]
P_{H_2}	hydrogen partial pressure [Pa]

P_{H_2O}	partial pressure of water vapor [Pa]
P_{total}	total pressure [Pa]
R	gas constant [$\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
r	reaction rate (converted hydrogen atoms per iron atom per sec) [$\text{mol}\cdot\text{H}_2\cdot\text{mol}\cdot\text{Fe}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
r_-	reaction rate of reduction (converted hydrogen atoms per iron atom per sec) [$\text{mol}\cdot\text{H}_2\cdot\text{mol}\cdot\text{Fe}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
r_+	reaction rate of oxidation (converted hydrogen atoms per iron atom per sec) [$\text{mol}\cdot\text{H}_2\cdot\text{mol}\cdot\text{Fe}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
r_m	reaction rate(oxidation number change per sec) [s^{-1}]
r_{m-}	reaction rate of reduction (oxidation number change per sec) [s^{-1}]
r_{m+}	reaction rate of oxidation (oxidation number change per sec) [s^{-1}]
r_p	reaction rate(hydrogen partial pressure change per sec) [$\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$]
r_{p-}	reaction rate of reduction (hydrogen partial pressure change per sec) [$\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$]
r_{p+}	reaction rate of oxidation (hydrogen partial pressure change per sec) [$\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$]
S_i	cross section [m^2]
SV_0	space velocity of a component [s^{-1}]
SV	space velocity of a compartment [s^{-1}]
T	temperature [K]
T_p	peak temperature in the TPR experiments [K]
T_o	standard temperature [K]
t	time [s]
t^*	required time for complete conversion [s]
U	overall heat transfer coefficient [$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
u	linear velocity of gas [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
w	sample weight [kg]
X	conversion [-]

$\overline{X}$	mean conversion of iron in a compartment [-]
z	axial length [m]

Greek letters

α	constant in equation (4-20) [-]
ε	void fraction [-]
λ	slopes of lines in Figure 4.7(a) and Figure 4.8(a) [s] or [s ⁻¹]
ρ^g	density of gas phase [mol·m ⁻³]
ρ^s	density of solid phase [mol·m ⁻³]
τ	switching time [s]
Ψ	rate of temperature increase [K·s ⁻¹]
ζ	length of compartment [m]

References

- [1] NEDO (2005) Focus NEDO, **4(18)**, 2-6
- [2] US. DOE (2006) Hydrogen Posture Plan
- [3] EUROPEAN COMMISSION (2003) Hydrogen Energy and Fuel Cells
- [4] US. DOE (2003) Basic Research Needs for the Hydrogen Economy
- [5] Satyapal, S., Petrovic, J., Read, C., Thomas, G., Ordaz, G. (2007) The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements *Cat. Today*, **120**, 246-256
- [6] Dillon, A.C., Jones, K.M., Bekkedahl, T.A., Kiang, C.H., Bethune, D.S., Heben, M.J. (1997) Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes *Nature* **386**, 377
- [7] Yang, R.T. (2000) Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited *Carbon*, **38**, 623-641
- [8] Zaluska, A., Zaluski, L., Strom-Olsen, J.O., "Lithium–beryllium hydrides: the lightest reversible metal hydrides", *J. Alloys Comp.*, **307**, 157–166 (2000)
- [9] Chen, P., Xiong, Z., Luo, J., Lin, J., Tan, K.L. (2002) Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides *Nature*, **420**, 302-305
- [10] Bogdanovic, B., Eberle, U., Felderhoff, M., Schuth F., "Complex aluminum hydrides", *Scripta Materialia*, **56**, 813–816 (2007)
- [11] Sandrock, G. (1999) A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view *J. Alloys Comp.*, **293-295**, 877-888
- [12] Hodoshima, S., Arai, H., Saito, Y., (2003) Liquid-film-type catalytic decalin dehydrogeno-aromatization for long-term storage and long-distance transportation of hydrogen *Int. J. Hydr. Energy*, **28**, 197-204
- [13] Avey, W. H. et al. (1985) *Int. J. Hydr. Energy*, **10(11)**, 727-736
- [14] Conte, M. et al. (2004) Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the

technologies and prospects for nanomaterials *Materials Sci. and Eng.*, **B108**, 2-8

[15] NEDO (2006) 燃料電池・水素技術開発ロードマップ Ver.2 - 水素編

[16] 中田省三 (1977) *石油学会誌*, **20(1)**, 69-73

[17] Otsuka, K., Mito, A., Takenaka, S., Yamanaka, I. (2001) Production of hydrogen from methane without CO₂-emission mediated by indium oxide and iron oxide *Int. J. Hydr. Energy*, **26**, 191-194

[18] Otsuka, K., Kaburagi, T., Yamada, C., Takenaka, T. (2003) Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides *J. power Sources* **122** 111-121

[19] 山田知佐 (2003) 金属イオン添加酸化鉄の還元・再酸化を応用した水素の化学的貯蔵法 東京工業大学理工学研究科応用化学専攻修士論文

[20] 埜村清志 (2005) Fe₃O₄ の還元・再酸化を応用した水素の化学的貯蔵法 東京工業大学理工学研究科応用化学専攻修士論文

[21] Cornell R.M., Schwertmann, U., “The Iron Oxides” Wiley-VCH

[22] Hacker, V., Fankhauser, R., Faleschini, G., Fuchs, H., Friedrich, K., Muhr, M., Kordesch, K. (2000) Hydrogen production by steam-iron process *J. power Sources*, **86**, 531-535

[23] Fraser, S.D., Monsberger, M., Hacker, V. (2006) A thermodynamic analysis of the reformer sponge iron cycle *J. power Sources*, **161**, 420-431

[24] Kaneko, H., Goken, N., Hasegawa, N., Tamaura, Y. (2005) Solar thermochemical process for hydrogen production using ferrites *Energy*, **30**, 2171-2178

[25] Bleeker, M.F., Kersten, S.R.A., Veringa, H.J. (2007) Pure hydrogen from pyrolysis oil using the steam-iron process *Cat. Today*, **127**, 278-290

[26] Charvin, P. et al. (2007) Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production *Energy*, **32**, 1124-1133

[27] Svoboda, K., Slowinski, G., Rogut, J., Baxter, D. (2007) Thermodynamic possibilities and constraints for pure hydrogen production by iron based chemical looping process at lower temperatures *Energy Conv. and Management*, **48**, 3063-3073

[28] Urasaki, K., Tanimoto, N., Hayashi, T., Sekine, Y., Kikuchi, E., Matsukata, M. (2005)

Hydrogen production via steam–iron reaction using iron oxide modified with very small amounts of palladium and zirconia *Applied Catal., A: General* **288**, 143–148

[29] Fisch, B., Carr, R.W., Aris, R. (1986) The continuous countercurrent moving bed chromatographic reactor *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 661-668

[30] Ray, A., Tonkevich, A.L., Aris, R., Carr, R.W. “The simulated countercurrent moving bed chromatographic reactor”, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2431-2437 (1990)

[31] Kawase, M., Inoue, Y., Araki, T., Hashimoto, K. The simulated moving-bed reactor for production of bisphenol A, *Cat. Today*, **48**, 199-209 (1999)

[32] Kissinger, H.E. (1957) Reaction kinetics in differential thermal analysis *Anal. Chem.*, **29(11)**, 1702-1706

[33] 小澤丈夫 吉田博久 「最新 熱分析」講談社サイエンティフィック社

[34] Takenaka, S., Nomura, K., Hanaizumi, N., Otsuka, K. (2005) Storage and formation of pure hydrogen mediated by the redox of modified iron oxides *Appl. Cat. A: General* **282** 333-341

[35] Levenspiel, O. “Chemical Reactor Engineering, Third Edition” John Wiley & Sons, Inc.

[36] Tiernan, M.J., Barnes, P.A., Parkes, G.M.B. (2001) Reduction of iron oxide catalysts: The investigation of kinetic parameters using rate perturbation and linear heating thermoanalytical techniques *J. Phys. Chem., B* **105**, 220-228

[37] Lin, H.Y., Chen, Y.W., Li, P. (2003) The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen *Thermo. Acta*, **400**, 61–67

[38] Pineau, A., Kanari, N., Gaballah, I. (2007) Kinetics of reduction of iron oxides by H₂ Part II. Low temperature reduction of magnetite *Thermo. Acta*, **456**, 75-88

[39] Touloukian, Y.S. et al. “Thermophysical properties of matter volume 1; Thermal Conductivity, Metallic elements and alloys” IFI/PLENUM • NEW YORK – WASHINGTON

[40] Touloukian, Y.S. et al. “Thermophysical properties of matter volume 2; Thermal Conductivity, Nonmetallic solids” IFI/PLENUM • NEW YORK – WASHINGTON

[41] 日本化学会編 「化学便覧」 丸善

謝辞

本研究を進めるにあたって、指導教員である相田隆司准教授には確かな知識と時には思いがけない発想による助言を頂くことができとてもありがたく思っています。また研究以外の面においても多々の教えをいただいたことに深く感謝をしたいと思っています。

同じく指導教員である 益子正文 教授には、驚くほど多忙なスケジュールの中で、親切かつ冷静にご対応・ご指導いただくことができ、また顔を合わせるごとに心遣いの言葉を頂くことができその温かさに感激いたしております。

審査教員を引き受けていただいた、津田健教授、太田口和久教授、黒田千秋教授、渕野哲郎准教授には、ご自身の研究室に所属する学生も大詰めでありお忙しい中、また正月を挟んでの良い時期にもかかわらず、審査を引き受けて頂けたことを光栄に存じます。

同じく審査教員を引き受けていただいた、本学応用化学専攻 山中一郎准教授には、他専攻にもかかわらず、快諾していただいたことに非常に感謝します。また、先生方が研究された成果がなければ今の私のこのときもなかったのだろうと思い、敬意を表したいと思います。

酸化鉄材料による水素貯蔵を検討されてきた大塚先生には研究当初の不安な時期にやさしく、かつ厳しくご指導いただいたことを深く感謝しています。もちろん先生の仕事の成果があつてこそ、私の研究が始まることもなかったのだろうと、改めて感謝します。

共同研究を行っていた、三菱電機株式会社 先端技術総合研究所の松野繁様、前田晃様、前川武之様、井高志織様には装置や材料等の調達等、様々な心配りを頂けたことに非常に感謝しています。またディスカッションの際には、思わぬ視点からのご意見を頂くことができ非常に有意義な共同研究だったと感じています。

同じグループとしてともに研究を進めてきた、岩井良祐さんには様々な面で助けていただき、とてもいい後輩と一緒に研究ができて幸せに思っています。また、同期として公私ともに刺激をくれた、豊田将之さんと堀江孝史さんや、数値計算のアドバイス等もくれた木村香織さん、豊富な知識でアドバイスをくれた高橋誠さんら同じ研究室のメンバーには多くの面で支えてもらってきたのだと、改めて感謝しています。

他にも多くの協力があつて私のこの論文が出来上がったのだと、いろいろな人たちの協力を振り返ります。

最後になりましたが、さまざまな面で私の大学院生活を支えてくれた家族には、どんなに感謝しても足りないと思っています。