

ケミカルループ法における鉄系酸素キャリア粒子の凝集劣化因子の解明と粒子寿命予測

環境システム学専攻 大友研究室 47-156667 斉藤 佑耶
 指導教員：大友 順一郎 准教授

Keywords : chemical looping, oxygen carrier, image analysis, redox kinetics

1. 緒言

ケミカルループ法は炭化水素類から水素や熱を回収し発電を行う次世代型燃焼発電システムである。特徴は、燃焼過程において NO_x が発生せず、また二酸化炭素の分離回収が容易な点であり、近年精力的に研究が進められている。金属酸化物粒子を酸化塔と還元塔の二つの反応器で酸化還元反応を行い、各反応器において選択的ガス生成と熱生成を同時に行う^[1]。実用化に向けては、酸化還元反応の繰り返しによる酸素キャリア粒子の劣化が課題となっている。そのため、粒子劣化を防止し、粒子寿命を予測することが、反応器設計の観点からも求められている。一般的な酸素キャリアの劣化要因として、流動層内での衝突による粉化、還元塔内での炭素析出、そして、本研究で着目した酸化還元反応時の凝集劣化(Fig.2)^[2]がある。しかし、粒子の微構造変化を定量的に解析し、粒子性能と合わせて議論した報告は無く、凝集原因の解明には至っていない。

以上を踏まえて本研究では、鉄系酸素キャリアの噴霧造粒法により作製された金属酸化物粒子を対象として、酸化還元の繰り返し実験を行い、速度論的解析と画像解析を組み合わせ、粒子の凝集劣化機構の解明及び粒子寿命予測を行うことを目的とする。

2. 研究方針

本研究では、酸素キャリア粒子の劣化因子を明らかにするため、画像解析と反応速度解析の両面からのアプローチを行う。①反応温度依存性・②酸素キャリアと担体の組成比依存性 (Fe_2O_3 あたり)・③酸化時の酸素濃度依存性・④還元時の還元時間依存性の4つの操作因子を変更し、酸化還元繰り返し実験を行う。凝集劣化に寄与する各操作因子が反応速度定数 k と反応場である酸素キャリアと空孔との二相界面積 S や酸素キャリア粒子の粒径 r に与える影響を検討し、凝集機構を明らかにする。加えて、各操作因子における長期間の酸化還元を繰り返した際に最終的に収束する還元反応速度定数 k_{∞} を予測する手法を提案することを目的とする。これらの検討から、ケミカルループ法の実機に対する設計指針を与えることができる。

3. 実験方法

3-1. 実験試料及び酸化還元繰り返し実験

酸素キャリア粒子は、酸化還元反応を行う金属酸化物と酸化還元反応の繰り返しによる凝集などの性能劣化を抑制する担体材料で構成される。本研究では、酸素キャリアに Fe_2O_3 、

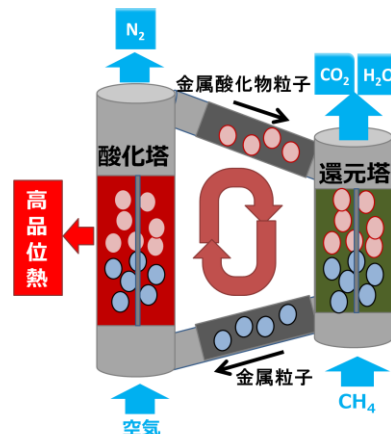


Fig.1 ケミカルループ法概念図

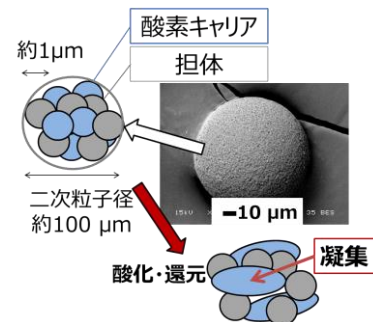


Fig.2 一次粒子の凝集劣化概念図及び本研究で用いた粒子 SEM 像

担体に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用い、大塚セラミックス社製の噴霧造粒法で作製された二次粒子径約 $100\ \mu\text{m}$ の金属酸化物粒子を用いた。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成比は 10,25,50 wt% を使用した。酸化還元繰り返し実験の条件は、反応温度 600,700,800,900 $^\circ\text{C}$ 、還元雰囲気 1% $\text{H}_2/99\%\text{Ar}$ 、還元時間 0.5,10,50 min、還元度 Fe_3O_4 or FeO 、酸化雰囲気 7,14,21% $\text{O}_2/\text{Ar}+\text{N}_2$ 、酸化時間 2 min、酸化還元繰り返し数 1~50 回である。熱重量分析装置(TG)を用い、酸化還元による試料の重量変化を測定した。

3-2. 反応速度解析による性能評価

以下、材料の性能劣化を還元反応速度定数の低下として議論する。酸化状態の Fe_2O_3 重量に対する還元反応で減少した酸素重量から転化率 X_{conv} を算出し、還元反応速度定数 k を、下記 Avrami-Erofeev 式(式(1))に基づいて^[3]実験結果へのフィッティングにより算出した。本研究において転化率は、 FeO まで進行した状態を 1 と定義した。

$$X = 1 - \exp(-(kt)^m) \quad (1) \quad \begin{array}{l} X: \text{転化率 [-]}, \quad m: \text{反応次数 [-]} \\ k: \text{反応速度定数 [s}^{-1}\text{]} \end{array}$$

3-3. 画像解析法による微構造評価

酸化還元反応実験を行った後の試料をエポキシ樹脂に埋めて研磨した後、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて試料断面の反射電子像を撮影した。その後、作成したアルゴリズムにより画像を酸素キャリア・担体・空孔となるよう 3 値化を行い、酸素キャリアの粒径 (Fig.2) 及び空孔との二相界面積、多孔度などの定量的な微構造情報を算出した。

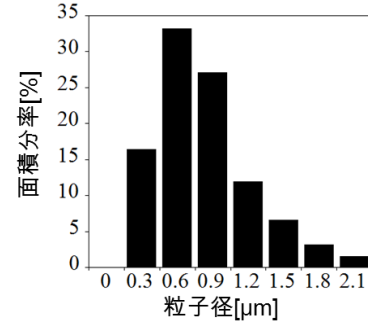
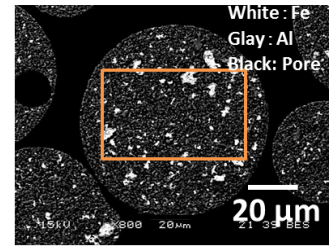


Fig.2 画像解析による Fe 粒子径の算出例 (10wt, 900 $^\circ\text{C}$, FeO まで, 50 回)

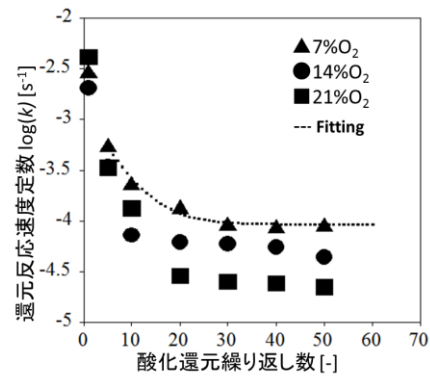


Fig.3 酸化還元繰り返し数に対する還元反応速度定数 k の酸素濃度依存性

4. 結果と考察

4-1. 速度解析と画像解析法による劣化の酸素濃度依存性

Fig.3 は酸化雰囲気中の酸素濃度を変更し、酸化還元繰り返し数に対する還元反応速度定数 k をプロットした結果である。酸素濃度がより高い条件で k の劣化は進行することがわかった。この結果から、劣化要因の一つとして、酸化熱による粒子内の局所的な温度上昇の可能性を考えた。次に、画像解析法を用い、凝集度合いの定量的な解析を行った。Fig.4 は同様の条件での酸素キャリア粒径変化である。繰り返し数に伴い、粒径は増大する結果となった。Fig.3,4 から酸化時の酸素濃度の増加に伴い、酸素キャリアの r が増大し、それにより k が低下したことがわかった。

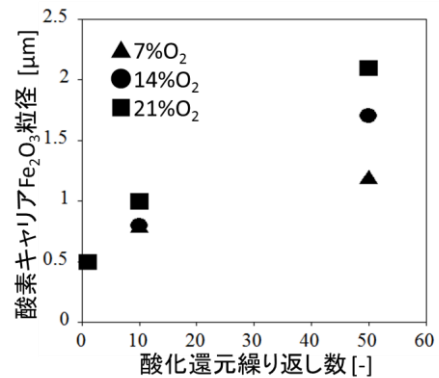


Fig.4 酸化還元繰り返し数に対する酸素キャリア粒径の酸素濃度依存性

4-2. 還元速度定数の劣化係数 β と微構造変化との相関

k_∞ 及び繰り返し数に対する劣化係数 β を予測するため、酸化還元繰り返し数 N に対する還元反応速度定数 k_N のモデル式(式(2))と実験値とのフィッティング(Fig.3)により算出した。

実験値とのフィッティングは概ね一致した。なお、本研究では長期の酸化還元繰り返しを対象としており、繰り返し初期は分離し、5回目以降でフィッティングを行った ($M=5$)。

$$k_N = (k_M - k_\infty) \exp\{-\beta(N - M)\} + k_\infty \quad (2)$$

k_N : 還元反応速度定数 [s^{-1}] k_M : 初期の還元反応速度定数 [s^{-1}]
 N : 酸化還元繰り返し数 [-] M : 初期の酸化還元繰り返し数 [-]
 β : 劣化係数 [-]
 k_∞ : 長期酸化還元繰り返しの還元反応速度定数 [s^{-1}]

Fig.5 は反応場である酸素キャリアと空孔との二相界面積の変化速度 $\Delta S/\Delta N$ と劣化係数 β との相関を検討した結果である。4つの操作因子ほぼ全てのプロットにおいて顕著な相関が見られた。よって、凝集機構としては、酸化還元繰り返しにより凝集が進み、粒径が増大することで反応場である界面積が減少し、粒子性能が低下することがわかる。粒子構造を制御し界面積を維持することで、粒子性能を維持することが可能である。

4-3. 各操作因子の反応速度定数と凝集機構

反応温度依存性・酸素キャリアと担体の組成比依存性・酸化時の酸素濃度依存性・還元時の還元時間依存性の4つの操作因子を変更した際の k を算出した。Fig.6 は酸化還元繰り返し数50回目での値を比較した。酸素キャリアの組成比は比率が大きいほど、劣化が起りやすくなる。キャリア同士の接触確率が増大したためと考えられる。酸化時の酸素濃度は高いほど、劣化が起りやすくなる。酸化時の酸化反応速度定数が増大したためと考える。還元時の還元時間は0.5minより10minで速度定数は減少した。0.5minで進行する酸化反応が $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ ($\Delta H: 40 \text{ kJ/mol @1000}^\circ\text{C}$)、10, 50minで $FeO \rightarrow Fe_2O_3$ ($\Delta H: 138 \text{ kJ/mol @1000}^\circ\text{C}$)である。このため、発熱量に依存していると考えられる。 k の低下が還元時間に依存せず、酸素濃度に依存したことから、酸化時に凝集劣化が起こることがわかった。凝集劣化要因としては、組成比・酸素濃度・還元度・反応温度全てに依存することがわかった。各操作因子の共通項として、酸化熱による粒子の温度上昇が考えられる。

4-4. 酸素キャリア粒子の温度計算と粒子寿命予測

各操作因子の酸化熱による粒子温度上昇について、粒子内伝熱の微分方程式(式(3))と表面での対流伝熱を考慮した数値計算を行った^[4]。粒子表面での熱伝達係数は、固定層反応器にて実験を行ったことから、静止流体の熱伝達係数を採用した。

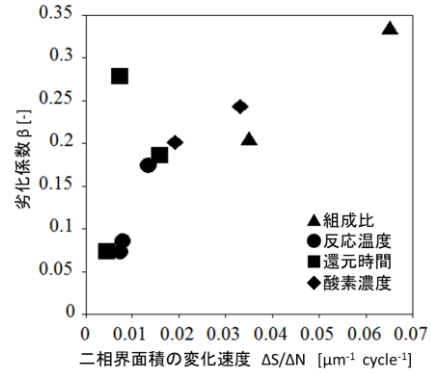


Fig.5 反応場である酸素キャリアと空孔との二相界面積の変化速度と劣化係数との相関

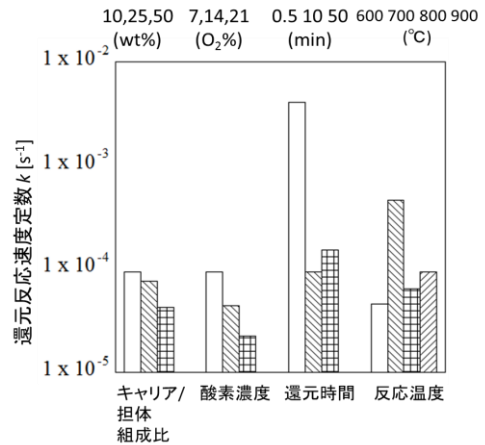


Fig.6 全操作因子の還元反応速度定数 k (酸化還元繰り返し数50回目)

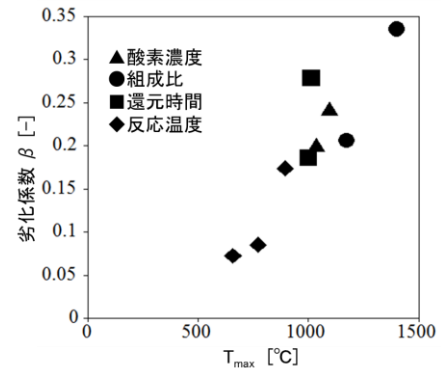


Fig.7 粒子最高温度 T_{max} と劣化係数 β との相関

$$\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(\lambda_{ef} R^2 \frac{\partial T}{\partial R} \right) = \overline{\rho C_p} \frac{\partial T}{\partial t} + (-r) \Delta H \quad (3)$$

R : 粒子内座標 [m] λ_{ef} : 有効熱伝導係数 [W/m K]
 ρ : 密度 [g/m³] C_p : 熱容量 [J/g K]
 r : 局所反応速度 [mol/m³ s] ΔH : 反応熱 [J/mol]

Fig.7 は粒子の最高到達温度 T_{max} と還元反応速度定数の劣化係数 β の相関を検討した結果である。4つの操作因子全てで T_{max} と β に強い相関が得られた。これより、各操作因子による凝集劣化の主要因は、粒子の温度上昇であることがわかった。各操作因子が一つの要因 T_{max} で β が説明できるため、今後本研究で作成したモデル式により、粒子寿命の予測を行うことができる。具体的には、 T_{max} から β が算出できるため、そこから寿命に到達するまでの酸化還元繰り返し数が予測され、粒子コスト及びシステム設計上の補充率や還元塔のサイズなどの設計指針を提案するための知見が得られる。

4-5. 酸化鉄の表面偏析条件と偏析機構

最後に酸化還元の繰り返しを行った Fe_2O_3 の表面偏析についての検討を行った。Fig.8のような特異的に酸化鉄が粒子表面に出現する偏析現象が確認され、その出現条件は、組成比と還元度の影響が大きかったことがわかった (Table 1)。実機では、粒子寿命の点から偏析現象が出現しない条件下で運転させることが重要である。偏析機構は、粒子の動径方向における Fe 量のライン分析から、粒子表面の Fe 量の増大がみられ、かつ粒子内部では Fe の偏りが存在しないことが観測された。従って、粒子表面での Fe の局所的な表面への移動が偏析の主要因と考えられた。

Table1 偏析条件 — は偏析無し

	7%O ₂		14%O ₂		21%O ₂	
	Fe ₃ O ₄	FeO	Fe ₃ O ₄	FeO	Fe ₃ O ₄	FeO
10wt%Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—
25wt%Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—
50wt%Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	—	Fe 偏析	—	Fe 偏析	—	Fe 偏析

5. 結言

本研究では、画像解析と反応速度解析を連成し、粒子の凝集劣化要因を解明することで、粒子の劣化予測手法を提案した。主に酸素キャリア粒子の凝集劣化に着目し、その劣化要因の解明を行った。凝集劣化は酸化過程で進行することがわかった。粒子の最高到達温度 T_{max} と反応速度定数の劣化係数 β の関係については、全操作因子で強い相関が見られた。従って、粒子の温度が凝集の主要因であることが示された。この結果に基づき、粒子の温度を制御することで粒子構造を最適化し、酸素キャリア粒子の寿命を延ばすことが可能となる。また、本研究で初めて示すことができた粒子寿命予測のモデルを用いることによって、粒子性能劣化を考慮した還元反応速度の最終到達速度定数を見積もることが可能となるため、実機における粒子コストや、反応器の設計指針、最適な運転条件を予測することが可能となりうる。さらに、偏析現象についてはその条件を詳細に検討することで、偏析機構は主に粒子表面に存在する Fe の凝集が要因であるとわかった。これらの知見は、実機の作動条件の最適化に貢献できる。

参考文献

- [1] M. Ryden *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1271 [2] J. Adanez *et al.*, *Prog energ combust.* 38 (2012) 215-282..
[3] H.Tian *et al.*, *Energy Fuels* 27 (2013) 4108-4118 [4] F. Garcia-Labiano *et al.*, *Chem Eng. Sci.* 60 (2005) 851-862.

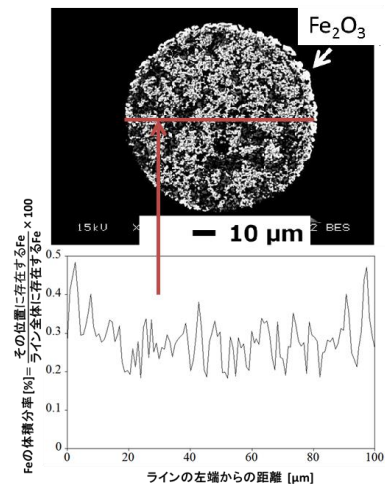


Fig.8 偏析の様子とライン分析結果 (50wt% Fe_2O_3/Al_2O_3 酸素キャリア粒子、反応温度 900°C、酸化雰囲気 7%O₂/Ar+N₂、還元雰囲気 1%H₂/Ar、還元度 FeO、酸化還元繰り返し数 50 回)