

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22380

研究課題名(和文)炭素生成を伴う熱分解反応に対するTabulated Chemistryの提案

研究課題名(英文)Tabulated Chemistry for Pyrolysis Reactions with Carbon Production

研究代表者

松川 嘉也(Matsukawa, Yoshiya)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：30882477

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固体炭素の生成を伴う熱分解反応に対して、Tabulated Chemistryに基づくデータベースを構築する手法を新たに研究・提案した。熱分解時における温度の変動を考慮したシミュレーションを実施し、熱分解においては温度の変動の影響が極めて小さいことを明らかにした。詳細化学反応機構およびセクショナル法を流体計算(CFD)に連成させたシミュレーションとTabulated Chemistryおよびセクショナル法をCFDに連成させたシミュレーションとを比較し、Tabulated Chemistryを用いることで計算速度が20倍となったことを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の目的は、Tabulated Chemistryの熱分解への適用可能性を大きく広げることである。Tabulated Chemistryに基づく手法であれば、計算コストを数千～数万分の一に削減できる。Tabulated Chemistryに基づく簡略化で先行する燃焼の分野では、その研究例が豊富である。しかしながら、燃焼が発熱反応で火炎面において局所的に激しく反応が起こるのに対し、熱分解は吸熱反応であり装置全体における反応が等しく重要である。

研究成果の概要(英文)：In this study, I researched and proposed a new method to construct a database based on Tabulated Chemistry. Simulations were performed considering temperature fluctuations during pyrolysis, and it was found that the effect of temperature fluctuations is negligible. Detailed kinetic mechanism and the sectional method coupled with computational fluid dynamics (CFD) were compared with Tabulated Chemistry and sectional method coupled with CFD simulations. The results showed that simulation with Tabulated Chemistry was faster by a factor of 20 than that with detailed kinetic mechanism.

研究分野：熱工学

キーワード：Tabulated Chemistry CFD 熱分解 炭素 Database

### 1. 研究開始当初の背景

工業装置においては、装置内の熱・物質移動と反応とが絡み合うことで制御を困難にしており、反応を考慮した CFD の重要性が高い。炭化水素の熱分解を伴うプロセスでは、反応を詳細に考慮すると、数百化学種の輸送方程式を解く必要がある。数百本の輸送方程式を解く計算コストも大きい。stiff な現象である化学反応を解く計算コストが著しく大きく、プラントスケールのシミュレーションは困難である。燃焼の分野においては、Tabulated Chemistry に基づいて反応モデルを簡略化することが盛んにおこなわれている [例えば, 1,2]。本研究課題は、Tabulated Chemistry (図 1) を CVD 装置やすすが生成するプロセスなどの、熱分解中に多量の固体炭素が生成する系へ適用するものである。特に固体炭素の生成は気相からの炭素原子の消失を意味するため、エンタルピーと反応進行定数のみのデータベースでこの反応場は表現不可能であり、それを表現可能な Control Variable (CV) を模索する。

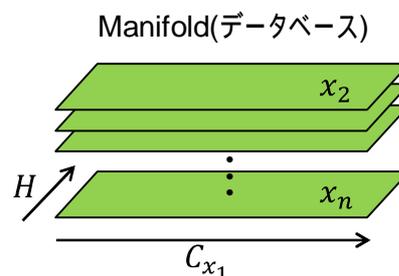


図 1 熱分解における Tabulated Chemistry で look-up するデータベースの模式図

### 2. 研究の目的

本研究課題の目的は Tabulated Chemistry の熱分解への適用可能性を大きく広げることである。Tabulated Chemistry に基づく手法であれば、計算コストを数千～数万分の一に削減できるポテンシャルがある。Tabulated Chemistry に基づく簡略化で先行する燃焼の分野では、その研究例が豊富である。しかしながら、燃焼が発熱反応で火炎面において局所的に激しく反応が起こるのに対し、熱分解は吸熱反応であり装置全体における反応が等しく重要である。このほかにも、表に示す通り熱分解と燃焼と反応の特性が異なるため、Tabulated Chemistry のデータベースを作るための適切なモデル反応場や CV の適切な選定基準が大きく異なり、その学術的知見を獲得する。

### 3. 研究の方法

炭化水素の熱分解に並行して、基材上あるいは気相中に炭素が生成するを生成させるプロセスを適用対象とする。初めに Tabulated Chemistry を適用するための CV を探索した(1)。さらに、探索した CV の妥当性と Tabulated Chemistry の適用可否を検証し、Tabulated Chemistry を適用した場合の効率化の程度を明らかにした(2)。

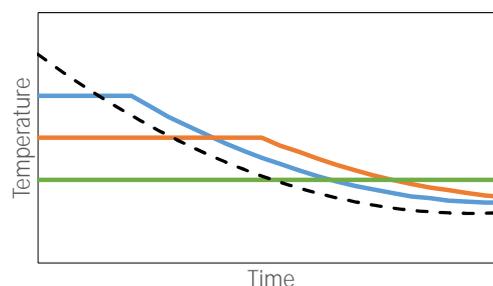
#### (1) CV の探索

それまでの研究から熱分解に限定した場合は、エンタルピー  $H$  と反応進行度を表す変数により熱分解挙動を表現できることを明らかにしていた。固体炭素が生成する系においては、固体炭素の生成により、気相中に存在する原子の量が変化することから、原子の量の変化を表す指標が必要となる。本研究ではそのための CV を固体生成量とした。系の熱エネルギーを表現するためにエンタルピー  $H$  を CV とするとともに残る 1 つの CV を、主要生成物の中から 1 化学種を選定し、その濃度とした。

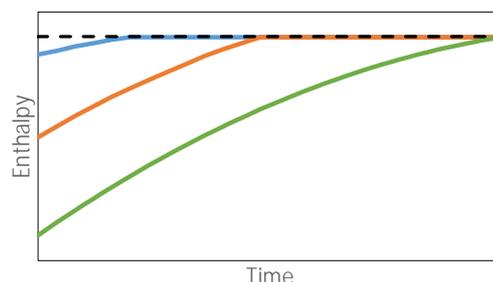
探索・選定の際には、図 2 に示すように、異なる温度・エンタルピープロファイルを経る条件で詳細化学反応機構に基づく反応シミュレーションを実施し、固体炭素生成速度およびできる限り多くの化学種濃度を表現できる CV を選定した。

#### (2) Tabulated Chemistry の評価

最適な CV の選定後、栓流反応器(PFR)をモデル反応場としてデータベースを構築した。構築したデータベースに基づく Tabulated Chemistry



(a) 温度



(b) エンタルピー

図 2 CV 探索に用いる温度・エンタルピー模式図

により簡略化したシミュレーションおよび化学反応を詳細に考慮したシミュレーションをそれぞれ行い、Tabulated Chemistry の精度を検討した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 適切な CV

様々な原料に対し、適切な CV の検討を行ったところ、エンタルピーと固体炭素生成量を CV として選択した場合に残る 1 つの CV として最適なものは、原料や最終転化率により異なることが分かった。例えば、プロパンの熱分解の場合、プロパンの転化率が 0.9 以下であれば、図 3 に示す通り、主要生成物であるエチレンが第 3 の CV として好ましいが、さらに反応が進行するとエチレン濃度が減少に転じるため、CV としては不適切となってしまう。Tabulated Chemistry において、条件が変わるたびにデータベースを都度構築しなおす必要があるため、適切な CV が変化することは大きな問題にはならないが、適切な CV を簡易に選定することができる手法が将来的には求められる。

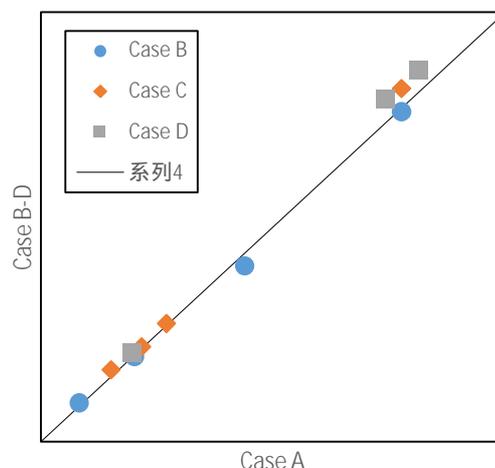


図 3 プロパン熱分解において、CV をエンタルピー、固体炭素生成量、エチレン濃度とした場合の種々の化学種濃度

##### (2) Tabulated Chemistry の評価

小規模な解析対象を対象として、詳細化学反応機構およびセクショナル法を流体計算(CFD)に連成させたシミュレーションと Tabulated Chemistry およびセクショナル法を流体計算(CFD)に連成させたシミュレーションとを比較した。図 4 に円管でプロパンを熱分解させた場合の固体炭素の生成量を、詳細化学反応機構を用いた場合と Tabulated Chemistry に基づくデータベースを用いた場合とで比較した結果を示す。円管を外側から過熱しているため、管壁近傍で濃度が高くなっており、Tabulated Chemistry は詳細化学反応機構の傾向を良好に再現できている。中心に近づくとかい離が大きくなった。これは Tabulated Chemistry において拡散の影響をより適切に考慮するための

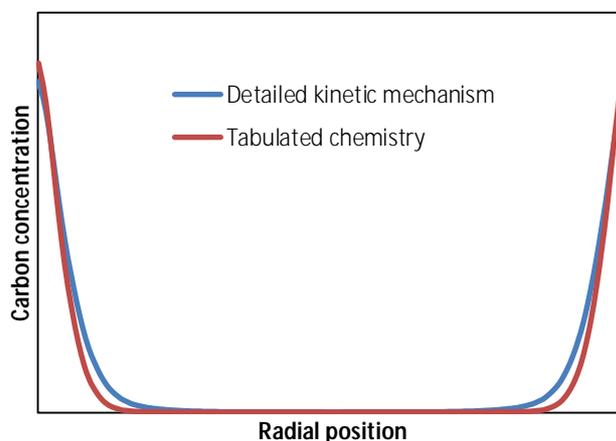


図 4 詳細化学反応機構を用いた場合と Tabulated Chemistry を用いた場合の固体炭素生成量

改良が必要であることを示している。計算速度は Tabulated Chemistry を用いることで 20 倍となった。20 倍にとどまったのは、セクショナル法に関する計算負荷が大きいことがあげられる。数百万格子程度の解析対象であれば、スーパーコンピュータを用いることで、固体炭素の生成を伴う熱分解反応の CFD シミュレーションを実施可能となった。

以上のように本研究課題では、固体炭素生成を伴う系における Tabulated Chemistry に基づくデータベースの構築方法を確立し、大幅な簡略化を達成した。今後は、簡便な CV の選定方法の確立、Tabulated Chemistry と連成させるための簡略な Particle Tracking 手法の確立および Tabulated Chemistry における拡散の影響のより良いモデル化などが求められる。

#### <引用文献>

- [1] Pierce and Moin, *J. Fluid Mech.*, **504**, 73–97 (2004),
- [2] Maas and Pope, *Combust. Flame*, **88**, 239–264 (1992)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松川嘉也
2. 発表標題 カーボンブラックの生成機構・形態制御に関する検討と炭化水素の熱分解反応 を伴う熱流体解析
3. 学会等名 化学工学会 エネルギー部会 炭素系資源利用分科会 第6回 勉強会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------