

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03911

研究課題名（和文）固体燃料内の拡散と均一反応を考慮した構造変化を伴う大規模ガス化シミュレーション

研究課題名（英文）Large-scale gasification simulation with structural changes considering diffusion in porous solid fuels and homogeneous reactions

研究代表者

青木 秀之（Aoki, Hideyuki）

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：40241533

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本課題では、cmオーダーの大きさを有する実際の固体燃料を対象に、数十 $\mu\text{m}$ オーダーの解像度、数～数十億ボクセルでその構造を再現し、構造に由来した気孔内のガスの拡散および均一反応の水性ガスシフト反応を正確に記述した上で、固体燃料のガス化反応の大規模シミュレーションを実施した。初期の構造を均一とする従来のモデルと比較することで、実構造と構造の変化をこれまで構造を定義するパラメータとして用いられている空隙率や屈曲率などと比較して正確かつ優位であることが示された。また、研究を進展させる中で、2つの新たなシミュレーション手法を提案することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体燃料は気孔を含む複雑な構造を有しており、固体燃料によっては異方性の高い構造を有する場合が多く、マクロ的な視点で評価する空隙率や評価方法が曖昧な屈曲率などのパラメータで表現するには限界がある。固体燃料内の気孔で生じる均一反応も考慮することで、実在燃料における、ガス拡散、均一反応や不均一反応の寄与を評価できるようになった。また、本課題の一環としてニューラルネットワークに基づく不均一反応の高精度のモデルパラメータ推算方法および均一反応のモデル化に関するニューラルネットワーク構築方法といった2つの新規手法を提案した。これらは今後のグリーントランスフォーメーションの進展に大きく寄与するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Large-scale simulations of gasification reactions of solid fuels were conducted on actual solid fuels with sizes on the order of centimeters. The structures were reproduced with resolutions on the order of tens of micrometers and several to several billion voxels, accurately describing the gas diffusion within pores derived from the structures and the homogeneous water-gas shift reactions. By comparing with conventional models that assume uniform initial structures, it was shown that the real structures and structural changes are more accurate and superior to parameters such as porosity and tortuosity that have been used to define the structure. Additionally, two new simulation methods were proposed in the course of advancing the research.

研究分野：移動現象

キーワード：Coke X-ray CT Large scale simulation CFD Neural network

## 1. 研究開始当初の背景

一般に固体燃料は気孔を含む複雑な構造を有し、不均一反応によってこの構造は変化する。これに対し、容積モデル、グレインモデル、未反応核モデル、ランダムポアモデルなど燃焼やガス化反応に用いることができる反応モデルが数多く提案されている。これらのモデルは、例えばランダムポアモデルが反応に伴う反応面積の変化を記述するように、反応に伴う構造変化を表現可能である。一方、不均一反応速度がガスの物質移動の影響を受ける場合、空隙率や屈曲度などのパラメータを定めることで細孔内拡散を表現可能である。しかしながら、これらのモデルでは反応前の固体燃料の構造を均一であると仮定し、反応による変化も一次的である。一般に固体燃料は気孔を含む複雑な構造を有しており、固体燃料によっては異方性の高い構造を有するケースが多く、この複雑な構造をマクロ的な視点で評価する空隙率や定義が曖昧な屈曲度などのパラメータで表現するには限界があると考えられる。また、これまでの多くの研究では、気相が多成分系であるにもかかわらず気孔内のガスの拡散を Fick の法則の拡張で表現している。拡散速度が反応速度に大きな影響を及ぼす場合、拡散を精緻に取り扱う必要があり、Stefan-Maxwell 式に基づく拡散方程式を導入すべきであると考えられる。さらに、不均一反応とガスの拡散に加え、固体燃料内の気孔などの空間では均一反応も生じ、この均一反応がガスの拡散や不均一反応に影響を及ぼすと考えられるが、申請者の知る限りこの均一反応が見かけの不均一反応速度に及ぼす影響を考慮した反応モデルはこれまで提案されていない。Stefan-Maxwell 式に基づく拡散方程式により精緻に拡散を取り扱い、固体燃料内の気孔などの空間で生じる均一反応を考慮し、異方性の構造および反応による構造変化を伴う固体燃料の見かけの不均一反応速度を予測し、各パラメータの影響の大きさを定量的に示すことができれば、移動現象論的アプローチを加えた反応工学の発展に寄与することができると考える。

## 2. 研究の目的

本課題では、X 線 CT 技術を活用し、固体燃料の実構造を反映させたガス化シミュレーションを実施する。再現した固体燃料の実構造の気孔内の拡散を Fick の法則の拡張による近似ではなく、Stefan-Maxwell 式に基づく拡散方程式で精緻に記述する。さらに、固体燃料の気孔内で生じる水性ガスシフト反応を考慮し、適用範囲が限られている総括反応速度式ではなく、詳細化学反応機構から導出した反応速度式あるいは詳細化学反応機構に基づくデータベースからその反応速度式を求めるとする。

## 3. 研究の方法

### (1) X 線 CT による固体燃料の構造の再現と固体燃料モデルの構築

X 線 CT を用いて固体燃料を撮像した。撮像したデータはグレースケールの断面像であるため、Otsu の手法などに基づき二値化することで基質および気孔を区別し、この二値化した断面像を積み重ねることで実際の固体燃料の構造を再現した固体燃料モデルを構築した。

### (2) 固体燃料の'真'のガス化反応速度の測定と分布活性化エネルギーモデルによる定式化

固体燃料の塊ではなく、微粉化した異なる粒径の固体燃料の試料を対象に本研究室所有の TG-DSC (STA 449 F1 Jupiter®, NETZSCH) および水蒸気導入も可能な TG-DTA (TG-DTA2000S, Bruker) を用いて種々の昇温速度および濃度条件下において CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O ガスによる重量変化を測定することで各ガス化反応速度を算出した。この際、パムに試料を希釈充填し、測定したガス化反応速度がガス化剤の物質移動速度の影響を受けないことを確認した。CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O ガス化反応は一見、単一の反応で進行する。しかしながら、固体燃料中の炭素は異なる結晶構造を有していることから特にガス化剤が吸着および炭素原子が脱離する素過程の反応速度は炭素によって異なると考えられる。そこで、異なる 3 つ以上の昇温速度条件下のデータを用いることで、分布活性化エネルギーモデル (Distributed Activation Energy Model, DAEM) を用いて反応率によって異なる活性化エネルギーを表現し、後述のガス化シミュレーションの個々の基質の反応速度を計算するための入力パラメータとした。さらに、研究室オリジナルの反応に伴う固体燃料の塊の重量変化をオンラインで測定可能な反応を用いて固体燃料の塊を任意の反応率まで直接ガス化させ、後述の固体燃料モデルの解析結果と比較可能な試料を作製した。

### (3) 物質移動と構造変化を伴う固体燃料モデルの大規模ガス化反応速度解析

Stefan-Maxwell 式を導入することでガス化剤の拡散を精緻に取り扱い、詳細化学反応機構に基づき水性ガスシフト反応速度を正確に推算し、実際の構造を反映させた固体燃料モデルの反応速度解析を実施した。

#### 4. 研究成果

DAEM の反応速度パラメータについて、ニューラルネットワークに基づく推算方法を提案[1]した。本手法は図 1 に示す通り、非常に高精度かつ、実験データにつきもののノイズに極めて強い耐性を持っていることが示された(図 1) [2]。複数成分からなる固体燃料の反応性の分布を良好に分離できることから、今後利用が拡大するとみられるバイオマス由来の固体燃料への適用も期待される。

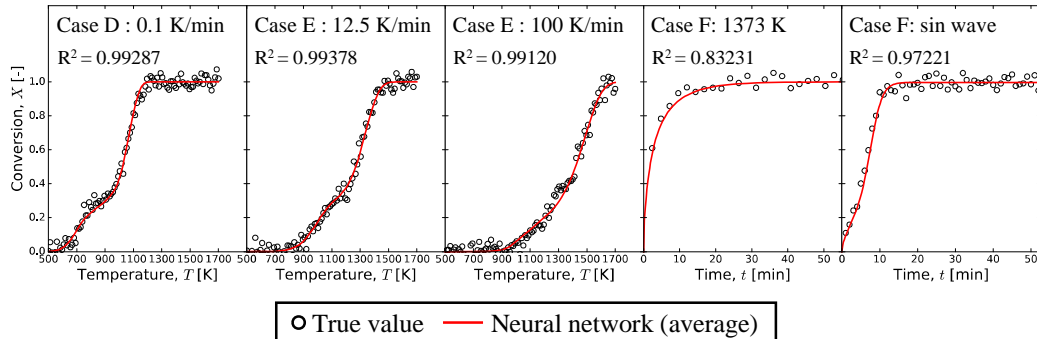
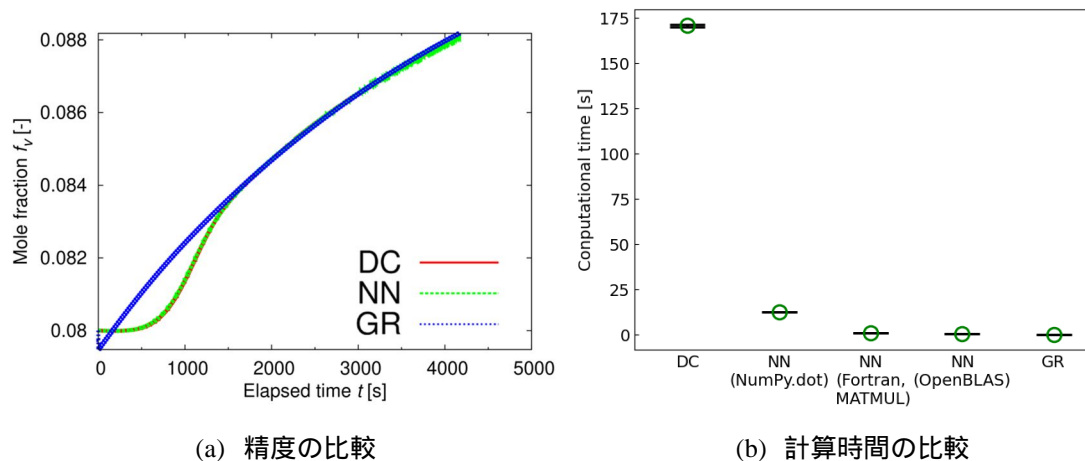


図 1 提案手法[1]の強いノイズ耐性[2]

Stefan-Maxwell 式を導入することでガス化剤の拡散に扱ったところ、本研究の対象として鉄鋼用コークスのガス化反応においてはその影響が 0.1% 未満であることが明らかになった。詳細化学反応機構に基づく水性ガスシフト反応の反応速度を正確に予測できるモデルとして、ニューラルネットワークに基づくモデルを構築する手法を提案[3]した。本手法は図 2 に示すとおり、昇温速度 100 K/min 程度までであれば、詳細化学反応機構とほとんど変わらない精度の反応速度を 400 分の 1 以下の計算時間で算出できることが示された。これにより、詳細化学反応機構の精度の反応速度を考慮した大規模シミュレーションが可能となった。



(a) 精度の比較

(b) 計算時間の比較

図 2 提案手法[3]の精度と計算時間. DC: 詳細化学反応機構、NN: 提案手法、GR: 総括反応機構

#### 参考文献

- [1] S. Wakimoto, Y. Matsukawa, Y. Numazawa, Y. Matsushita, H. Aoki, Neural network estimation of kinetic parameters in distributed activation energy model (DAEM) without a priori assumptions for parallel reaction system, *Fuel*, 343 (2023) 127836. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127836>
- [2] S. Wakimoto, Y. Matsukawa, H. Aoki, New criteria to select reasonable hyperparameters for kinetic parameter estimation in distributed activation energy model (DAEM) by using neural network, *Chemical Engineering Science*, 285 (2024) 119597. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119597>

[3] K. Yamaguchi, Y. Matsukawa, Y. Numazawa, H. Aoki, Modeling of water gas shift reaction using neural network trained on detailed kinetic mechanisms, *Chemical Engineering Journal*, 491 (2024) 151659. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151659>

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Wakimoto Shinji, Matsukawa Yoshiya, Numazawa Yui, Matsushita Yohsuke, Aoki Hideyuki	4. 巻 343
2. 論文標題 Neural network estimation of kinetic parameters in distributed activation energy model (DAEM) without a priori assumptions for parallel reaction system	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Fuel	6. 最初と最後の頁 127836 ~ 127836
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fuel.2023.127836	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shinji Wakimoto, Yoshiya Matsukawa*, Hideyuki Aoki	4. 巻 285
2. 論文標題 New Criteria to Select Reasonable Hyperparameters for Kinetic Parameter Estimation in Distributed Activation Energy Model (DAEM) by Using Neural Network	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Science	6. 最初と最後の頁 119597
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ces.2023.119597	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 35.Kohei Yamaguchi, Yoshiya Matsukawa*, Yui Numazawa, Hideyuki Aoki	4. 巻 491
2. 論文標題 Modeling of Water Gas Shift Reaction Using Neural Network Trained on Detailed Kinetic Mechanisms	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 151659
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2024.151659	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山口航平, 沼澤結, 松川嘉也, 青木秀之
2. 発表標題 ニューラルネットワークを用いた水性ガスシフト反応の反応速度の推定における温度と希釈ガス濃度の影響
3. 学会等名 第59回石炭科学会議
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Wakimoto, Y. Matsukawa, Y. Numazawa, Y. Matsushita, H. Aoki
2. 発表標題 New Method to Estimate Kinetic Parameters in Distributed Activation Energy Model (DAEM) by Using Neural Network
3. 学会等名 The 39th Annual Pittsburgh Coal Conference
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口航平, 沼澤結, 松川嘉也, 青木秀之
2. 発表標題 様々な温度における水性ガスシフト反応の反応速度に関する機械学習
3. 学会等名 第22回日本伝熱学会東北支部学生発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 脇本真治, 沼澤結, 松川嘉也, 松下洋介, 青木秀之
2. 発表標題 ニューラルネットワークとDistributed Activation Energy Model (DAEM)を用いたコークスのガス化反応性の解析
3. 学会等名 第23 回先端研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>成分にばらつきのあるバイオマスや廃棄プラスチックを 高効率利用する計算技術を開発  <a href="https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2023/03/press20230320-03-biomass.html">https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2023/03/press20230320-03-biomass.html</a></p> <p>環境にやさしい工場のプロセスの迅速な構築につながる 機械学習技術を開発  <a href="https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2024/05/press20240524-02-modeling.html">https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2024/05/press20240524-02-modeling.html</a></p>
--

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
研究分担者	松川 嘉也  (Matsukawa Yoshiya)  (30882477)	東北大学・工学研究科・助教    (11301)	
研究分担者	松下 洋介  (Matsushita Yohsuke)  (80431534)	弘前大学・理工学研究科・教授    (11101)	

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