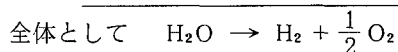
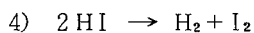
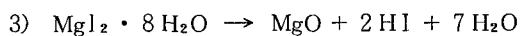
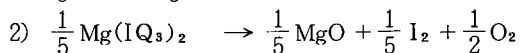
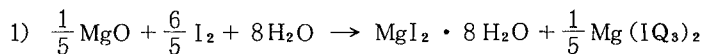


氏 名	伊 藤 直 次
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 61 年 6 月 11 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 53 年 3 月 東北大学大学院工学研究科化学工学専攻 博士課程前期 2 年の課程修了
学 位 論 文 題 目	回転炉内における粉粒体の伝熱および熱分解反応に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 只木 楨力 東北大学教授 鈴木 睦 東北大学教授 富田 彰 東北大学教授 千田 侖

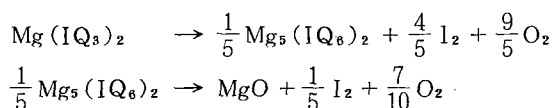
論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

新しい水素製造技術である水の熱化学的多段分解法は、核熱を利用して資源的には無尽蔵とも言える水をより低温で熱化学的に分解し、クリーンな二次エネルギーとして近年脚光を浴びている水素を、大量に製造しようとするものである。その 1 つとして、次の 4 つの反応からなるマグネシウム-ヨウ素系サイクル（工業技術院・化学技術研究所）が提案され、かつプロセス化を目指して開発研究が行われた。



上記のうち特に第 2 の反応である粉粒状のヨウ素酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{IQ}_3)_2$ の逐次熱分解反応を本研究では取り上げたが、 $\text{Mg}(\text{IQ}_3)_2$ はさらに次のように 600℃付近で中間物 $\text{Mg}_5(\text{IQ}_6)_2$ を経て段階的に分解する。



また、その熱分解装置としては、粉粒体の滞在時間を比較的自由にコントロールでき、容易に分解を完結させ得る回転炉を選んだ。固体の熱分解反応に関する研究は古くから多くの研究者によってなされているものの、それらはいずれも単一反応であり、本反応例のように段階的に、しかも反応が部分的にオーバーラップしているような場合を研究対象にしている例は殆ど見当たらない。一方、熱分解装置として回転炉を選定したが、回転炉内で絶えず循環運動を行っている粉粒体への伝熱機構あるいは粉粒体自身の反応進行機構については、いまだ明らかにされていない。

本研究は、こうした逐次熱分解反応の分解機構の解明および分解熱測定法の確立を目指すとともに、回転炉内における伝熱あるいは反応進行機構の解明を化学工学的立場より試みたものであり、全編8章より成り立っている。

第2章 マグネシウム-ヨウ素系熱化学的水素製造法における固体の熱分解反応

水の熱化学的分解による水素製造法の原理を概説するとともに、提案した4つの反応の組み合わせからなるMg-I系水素製造サイクルの中で、本研究において担当した固体の熱分解反応が占める役割を明らかにした。さらに、固体反応論の立場からヨウ素酸マグネシウムの熱分解反応を検討し、金属酸化物(Cr_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3)あるいはカーボンには分解反応を促進する(分解温度の低下させる)作用があることがわかった。それらと $\text{Mg}(\text{IQ}_3)_2$ との粉碎混合物の分解開始温度は、 $\text{Mg}(\text{IQ}_3)_2$ 単独の場合のそれに比べて、約100℃低下させることが出来ることを実験的に示した。

第3章 DTA-TGA同時解析による固体の逐次熱分解反応の反応速度および分解熱の決定

ヨウ素酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{IQ}_3)_2$ の2段階熱分解反応は、2つの反応が部分的にオーバーラップしているために単純には解析することができない。そこで、その分解反応速度および分解熱を示差熱(DTA)-熱重量(TGA)同時測定による実験結果を計算機シミュレーションすることで決定する方法を提案した。その結果、分解速度についてはTGAカーブをもとに解析的手法によって求めて差し支えないことがわかった。一方、分解熱については、反応に伴う試料自体の熱容量変化を考慮に入れることで、より精度の高い値を得られることがわかった。さらに、一般的には比熱と分解熱との比が小さい程、DTAピークの面積測定から分解熱を求める際の誤差が小さくなることを示した。

第4章 伝熱律速下における2段階逐次熱分解反応

大きな吸熱を伴うヨウ素酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{IQ}_3)_2$ の熱分解反応においては、反応生成物層内の熱移動速度が問題になる場合も生ずる。つまり粒径が大きく、伝熱速度に比べ反応速度が十分早いような条件下での $\text{Mg}(\text{IQ}_3)_2$ の分解は、伝熱律速になることが予測できる。実験的には、加圧成型した球形ペレット(直径0.6~1.2cm)を用い、分解反応を行った結果、反応界面が観察され、しか

も逐次反応に起因して分解の一時期，2重界面にて進行することも認められた。こうした実験的事実に対して，“伝熱に関する2重界面モデル”を提案し解析を行ったところ，実験結果をよく説明することができた。

第5章 回転炉内における炉壁から粒子層への伝熱機構

熱分解装置としての回転炉において，これまで明らかにされなかった炉壁—粒子層間の伝熱機構について理論的および実験的解析を行った。炉内における粉粒体の2つの運動つまり公転運動（Rotating）とナダレ運動（Cascading）とに着目し，前者では炉壁から粒子層への非定常伝熱過程，後者では粒子間の温度均一過程がおこるといふ伝熱機構を仮定したモデルを提案し，数学的展開を行った。回分式回転炉を用いて，粒径0.5～2.0mmの範囲にある8種類の試料についての非定常加熱実験を行い，その結果をもとに算出した総括伝熱係数 \bar{h} は，修正ヌッセルト数 $\overline{Nu}_{R\theta}$ と修正ペクレ数 $Pe_{R\theta}$ との関係で，次のような一般化式として整理されることを明らかにした。

$$\frac{1}{\overline{Nu}_{R\theta}} = 1 \times 10^{-3} + \frac{\sqrt{\pi/Pe_{R\theta}}}{2}$$

$$\overline{Nu}_{R\theta} = \frac{\bar{h}R\theta}{kg} \quad , \quad Pe_{R\theta} = \frac{R^2}{\alpha tc} \left(\frac{ke}{kg}\right)^2 \theta^2$$

ここで，Rは炉半径， θ は充填角， α は熱拡散定数，tcは接触時間，keおよびkgはそれぞれ粒子層有効熱伝導度，ガスの熱伝導度である。

第6章 吸熱反応を伴う粉粒体の回転炉内での反応進行機構

第5章では，回転炉内にある粉粒体が単に加熱される時の伝熱過程を明らかにしたが，本章では，それに熱分解反応が伴う場合を対象とした。炉内で絶えず循環する粒子群は，ナダレ運動による混合作用によって公転軌道が常に変化するところから，各粒子それぞれに反応履歴が生ずるとする数学的モデルを提案した。基礎式を差分化し数値的に解いたところ，ナダレ運動に基づく公転軌道交換は，粒子の反応率分布に大きな影響を与えることが明らかになった。モデル実験として，ヨウ素酸マグネシウム4水塩 $Mg(IQ_3)_2 \cdot 4H_2O$ の脱水反応を行った結果，1回のナダレ運動で軌道交換する粒子は全体の3割程度であり，比較的大きな反応率分布を生じることがわかった。こうした実験結果に相当する，計算上のモデルとしては“One mixing model”が適当であることが明らかになった。

第7章 $Mg(IQ_3)_2$ の回転炉による熱分解反応

回分式回転炉を用いてヨウ素酸マグネシウム $Mg(IQ_3)_2$ の熱分解反応実験を行った。第6章までに提案した解析手法および新たに得られた知見をもとに，計算機シミュレーションを行ったところ実験結果をよく再現することができた。

第 8 章 総 括

本章では各章で得られた成果を総括した。本研究で取り上げた逐次熱分解反応は、単一反応のように単純でないものの、数値計算の手法を取り入れることで、その分解機構などを明らかにすることができた。また、一見複雑に見える回転炉内における粒子運動を伴う伝熱、さらには熱分解反応進行のメカニズムも、現象を把握し単純化することで、比較的簡単な数学的モデルで表されることを明らかにした。

審査結果の要旨

水の熱化学的分解による水素製造法の一つとして提案され、現在脚光を浴びているMg-I法の中には、 $\text{Mg}(\text{IQ}_3)_2$ 固体の熱分解過程が含まれるが、回転炉内における固体粒子の伝熱機構および逐次熱分解反応機構については、いまだ解明されていない部分が極めて多い。本論文は、固体の逐次熱分解過程における分解速度および分解熱の測定法を提案し、さらに回転炉内における伝熱および反応過程を理論的、実験的に解明したもので、全編8章より成る。

第1章は序論であり、Mg-I系熱化学的水素製造法を研究するに至った経緯および背景、ならびに本研究の目的および概要について述べている。

第2章は、Mg-I系サイクルに占める固体熱分解反応の役割を述べ、かつその問題点を固体反応論的立場から検討している。

第3章は、示差熱-熱重量同時測定値の計算機シミュレーションによって、固体の逐次熱分解過程の反応速度および分解熱決定法を提案し、精度の高い値が得られることを明らかにしている。

第4章は、反応生成物層内における伝熱過程が律速の場合の逐次熱分解反応を検討している。すなわち実験的に2重界面が観察されることから、伝熱に関する2重界面モデルを提案し、それが実験結果をよく説明することを示している。

第5章は回転炉における炉壁から粒子層への伝熱機構を解析している。すなわち炉内における粉粒体の2つの運動つまり公転運動とナダレ運動に着目し、前者では炉壁から粒子層への非定常伝熱、後者では粒子間の温度均一化がおこるとしたモデルを提案し、実験結果をもとに、総括伝熱係数の推算式を半理論的に導いている。

第6章は、回転炉内における粉粒体の熱分解機構の解明を行っている。すなわちナダレ運動による粒子公転軌道の変化を考慮して、粒子それぞれに反応履歴が生ずるとするモデルを提案した。そして計算結果とモデル反応に関する実験結果との比較から、公転軌道変化が、粒子の反応率分布に大きな影響を与えることを明らかにしている。

第7章は、回転炉を用いた $\text{Mg}(\text{IQ}_3)_2$ の熱分解実験を行い、前章までに述べた解析手法による計算機シミュレーションが実験結果をよく表現すると述べている。

第8章は総括である。

以上のように本論文は、逐次熱分解反応の分解速度および分解熱を簡便な手法で精度良く求める方法を提案し、かつ回転炉における粒子運動を伴う伝熱および反応進行過程を解明したもので、回転炉設計に必要な伝熱係数推算式や炉内での分解進行機構に対する重要な知見を数多く提出しており、固体反応工学ならびに化学工業に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。