

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560189

研究課題名(和文)

亜臨界湿式燃焼の研究

研究課題名(英文)

Study on Subcritical Wet Combustion

研究代表者：

長谷川 達也 (HASEGAWA TATSUYA)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授

研究者番号：40164818

研究成果の概要(和文)：

本研究では超臨界水状態ではない亜臨界水状態、即ち、低圧熱水状態(6 MPa、250 °C)、高圧熱水状態(25 MPa、260-350 °C)、高温水蒸気状態(10 MPa、430-490 °C)でのエタノールの湿式燃焼について、網羅的研究を行うとともに、湿式燃焼の数値シミュレーションコードを開発した。その結果、低圧熱水条件では微小な気泡の発生が必要であること、高圧熱水条件では超臨界条件での反応速度の百万分の一程度であること、高温水蒸気条件では、反応速度はほぼ同じ温度の超臨界条件での反応速度と同程度であること、が明らかとなった。高温水蒸気条件の結果は、圧力を低減して、安全性、装置コストを低減しながら超臨界状態と同じ程度の高速な反応を起こすことができることを意味しており、本研究の重要な成果である。また、数値シミュレーションコードに実験で得られた反応速度を組み込み、亜臨界湿式燃焼による発熱反応の予測を行えることを示した。以上の成果は国内会議で口頭発表され、また複数の学術雑誌に査読付論文として掲載されている。

研究成果の概要(英文)：

This study treated wet combustion of ethanol under three different subcritical conditions, i.e., low pressure hot water, high pressure hot water and high temperature steam.

Under the low pressure hot water condition (6 MPa, 200-260 °C), supplied oxygen gas formed bubbles in the solution of ethanol. Thus it is necessary to control the diameter and the number of bubbles in the solution to enhance wet combustion by installing a metal filter with different pore sizes at the inlet of oxygen and by controlling the pressure and the mass flow rate of the oxygen. It was difficult to promote combustion with heat release nevertheless.

Under the high pressure hot water condition (25 MPa, 260-350 °C), supplied hydrogenperoxide worked well as an oxidizer in liquid phase. However, the obtained conversion rate of ethanol was 10^{-6} times less than that obtained under supercritical conditions. The analyses of components during wet combustion proved that the wet oxidation of ethanol could be described by the consecutive network Ethanol → Acetaldehyde → Acetic acid → Carbon monoxide → Carbon dioxide.

Under the high temperature steam condition (10 MPa, 430-490 °C), supplied hydrogenperoxide worked well as an oxidizer in gas phase. It is worth noting that the obtained conversion rate of ethanol was similar to that obtained under supercritical conditions. This means high temperature steam wet combustion is equivalent to the supercritical wet combustion without risk of safety and cost. Qualitative and quantitative analyses of products proved that liquid products were acetaldehyde and acetic acid and gas phase products were carbon monoxide, carbon dioxide, methane and ethane. The parallel reaction network of first order model well described the characteristics of the ethanol decomposition to acetaldehyde and acetic acid.

Utilisation of high temperature steam can overcome the problem of pressure tightness of the reactor in Supercritical water oxidation and be utilised in practical facilities.

Last part of this study was numerical simulation of wet combustion. A simulation code available for oxidation of water solution mixture under sub/super critical conditions was developed. Lee-Kesler equation was selected as the equation of state for both sub/super critical conditions. The transport properties and thermal properties were derived by adopting mixing laws. Numerically simulated behaviors of wet combustion of ethanol under sub-/super critical conditions demonstrated experimental behavior of heat release.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：機械工学

科研費の分科・細目：熱工学

キーワード：新エネルギー、熱工学、バイオマス、湿式燃焼、亜臨界水

1. 研究開始当初の背景

臨界点 (22.1 MPa、374 °C) 付近の水は、油のような有機物でも溶解し、あらゆる反応の好適反応媒体二成り得ることが物理化学的に知られている。この有機物を溶かした水に酸化剤を添加すれば有機物を燃焼させることができ、その燃焼熱はエネルギー源としての活用が考えられる。これを湿式燃焼と呼ぶ。湿式燃焼では反応が活性化されるばかりでなく、潜熱が小さいので燃焼エネルギーを効率よく利用できる。また、有機物としては従来の燃料だけでなく、未利用の低質燃料やがん水バイオマスなどの有機廃棄物を用いることができる。さらに燃焼は容器内の密閉系で行われるので、燃焼の後に二酸化炭素などの分離回収ができ、生成物は無機イオン溶液としてセラミックス工業や農林水産業へ還元できる可能性もある。このように、従来の燃焼方式とは異なる、優れた特徴を持つ湿式燃焼であるが、これまでの研究は超臨界条件で行われているため、装置の強度や腐食の問題が生じ、その実現が困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、臨界点よりも圧力や温度が低く、装置の強度や腐食の問題が少ない亜臨界条件 (圧力 1-10 MPa、温度 200-400 °C) での湿式燃焼について、燃焼装置を試作し、燃焼特性を明らかにすることを目的とする。具体的には燃料の有機物としてエタノール及びバイオマスの基本物質であるグルコース、酸化剤として高圧の酸素を用い、(1) 余熱温度、圧力、燃料濃度、燃料と酸化剤の流量、

燃料種による燃焼形態の変化の把握、(2) 燃焼形態による熱、物質収支の評価及び燃焼生成物の把握、(3) 反応、流動を含む湿式燃焼の数値シミュレーションに寄る燃焼形態の検証を行う。

3. 研究の方法

亜臨界湿式燃焼について、以下の3条件において反応速度、反応機構を実験的に調べ、既に行われている超臨界状態での湿式燃焼特性と比較を行った。

(1) 圧力 6 MPa、温度 200-260 °C の熱水条件において、燃料としてエタノール、酸化剤として酸素を導入し、二相状態で燃焼させ、反応機構を調べる。

(2) 圧力 25 MPa、温度 350-400 °C の熱水条件において、燃料としてエタノール、酸化剤として過酸化水素を導入し、液相状態で燃焼させ、反応機構を調べる。

(3) 圧力 10 MPa、温度 430-490 °C の過熱蒸気条件において、燃料としてエタノール、酸化剤として過酸化水素を導入し、気相状態で燃焼させ、反応機構を調べる。

次に亜臨界湿式燃焼を記述できる熱流体の基礎方程式、状態方程式を用いて、亜臨界湿式燃焼を精度良く予測できる数値シミュレーションコードを作成し、実験データと比較してコードの検証を行う。

4. 研究成果

1. 低圧熱水条件での亜臨界湿式燃焼

購入した高圧液体ポンプ、マスフローメータを用いて、亜臨界湿式燃焼装置を製作した。

エタノールなどの有機物水溶液は高圧液体ポンプで流量制御されて反応管内に送られる。一方、酸化剤である酸素はガスボンベからマスフローメータで流量制御されて反応管に送られる。反応管は電気ヒータで予熱されており、反応管内でエタノール水溶液と酸素が気液二相状態で混合し、拡散燃焼する。燃焼後の生成物は逆止弁を通して排出し、水冷熱交換器で熱を除去した後、気液分離して成分を分析した。また、反応管には温度測定、成分分析のための挿入口が設けられており、燃焼過程を調べることができる。さらに、反応管内の流動の様子を可視化するため、反応管の代わりに装置に組み込める耐圧アクリル樹脂管も製作した。さらに熱、物質収支を評価し、生成物の分析を行うため、温度と圧力の多点自動測定システム、気体・液体流量の測定方法、ガスクロマトグラフでエタノールや二酸化炭素などの成分分析を行う方法を確立した。

まず気液二相状態になる、低圧熱水条件（圧力 6 MPa、温度 200-260 °C）での亜臨界湿式燃焼について研究を行った。エタノール水溶液に対して気泡状態の酸素を供給して亜臨界湿式燃焼を起こすためには、径の小さい気泡をエタノール水溶液中に多数発生させ、燃料と酸化剤の混合を促進する必要がある。そのため、気泡発生用の金属メッシュフィルターを設置するなど、実験装置を改良した。また、メッシュの孔径、酸化剤の供給圧力や流量による気泡発生状態を検討するため、アクリル製の反応管を用いて、気泡の発生状態を可視化した。その結果、エタノール水溶液中に直径約 1 mm の微細な気泡を安定に発生させることのできる孔径、流量条件を見いだした。また発生条件をレイノルズ数とエトバス数を用いて気泡形状分類ダイヤグラム状で整理すると、文献 (Bhaga, D., Weber, M. E., Bubbles in viscous liquids: shapes, wakes and velocities, J. Fluid Mech, 105 (1981) pp. 61-85.) にある球形気泡の発生条件に合致することが見い出された。これらの成果は第 7 回日本流体力学会中部支部講演会でポスター発表された。

次にステンレス製の反応管を用いて、最適な圧力、流量条件で酸素の微小気泡を発生させ、6 MPa、250 °C においてエタノール水溶液との反応を試みた。しかし、気泡の滞在時間が短く、エタノール水溶液と酸素の接触拡散時間が短いため、反応による発熱の影響は見られなかった。そこで、球形金属を充填して、滞在時間を長くすることを試みたが、それでも発熱反応は見られなかった。一方、酸素の代わりに過酸化水素を酸化剤として用いた場合は、発熱反応が起きたことから、気泡を用いた亜臨界湿式燃焼は、本研究で実現した気泡よりもさらに微小な気泡を発生さ

せない困難であることがわかった。

2. 高圧熱水条件での亜臨界湿式燃焼

次に、気液二相状態にならない、高圧熱水条件（圧力 25 MPa、温度 260-350 °C）での亜臨界湿式燃焼について研究を行った。燃料であるエタノール水溶液と過酸化水素水を混合して反応させる方式とし、燃焼装置を製作し、高圧熱水中でのエタノール燃焼反応の反応速度を調べた。その結果、高圧熱水条件での反応速度は超臨界条件での反応速度の百万分の一程度であることが明らかとなった。また、アセトアルデヒド、酢酸、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタンの濃度を反応時間毎に測定し、エタノールからアセトアルデヒド、酢酸、一酸化炭素、二酸化炭素に至る反応が起きることが明らかとなった。これらの成果は第 47 回燃焼シンポジウムなどで口頭発表され、Journal of Supercritical Fluids に査読付論文として掲載された。また、以上の亜臨界水湿式燃焼の知見を応用した酸化型亜臨界処理装置について企業と特許を出願した。

3. 高温水蒸気条件での亜臨界湿式燃焼

次に、超臨界条件よりも圧力が低いが温度は同程度得ある、高温水蒸気条件（圧力 10 MPa、温度 430-490 °C）での亜臨界湿式燃焼について研究を行った。この条件では圧力が低いため装置の強度や腐食の問題が少ない。本研究では燃料であるエタノール水溶液中に過酸化水素水を混合して反応させる方式とし、燃焼装置を製作し、高温水蒸気中でのエタノール燃焼反応の反応速度を調べた。その結果、高温水蒸気条件での反応速度はほぼ同じ温度の超臨界条件での反応速度と同程度であることが明らかとなった。これは、圧力を低減して、安全性、装置コストを低減しながら超臨界状態と同じ程度の高速な反応を起こすことができることを意味しており、本研究の重要な成果である。また、アセトアルデヒド、酢酸、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタンの濃度を反応時間毎に測定し、エタノールからアセトアルデヒドと酢酸に至る反応が並行して起きること、その後それらが分解して、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタンが生成することが明らかとなった。これらの成果は第 48 回燃焼シンポジウムで口頭発表され、Journal of Thermal Science and Technology に査読付論文として掲載された。

4. 湿式燃焼の数値シミュレーションコード開発

亜臨界から超臨界への状態変化を単一の式で記述できる状態方程式、粘性、比熱および熱・物質輸送特性のモデルを組み込み、亜臨界条件から超臨界条件への遷移を表現できる湿式燃焼の数値シミュレーションコードを完成させ、高圧亜臨界水中での実験で得

られた反応速度を用いて亜臨界湿式燃焼による発熱反応の予測を行えることを示した。本研究の成果は第 47 回燃焼シンポジウムで口頭発表され、Combustion Theory and Modelling に査読付論文として掲載された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① K. Koido, T. Hasegawa, Oxidation of ethanol in high-pressure steam, Journal of Thermal Science and Technology, 6(1), 34-42 (2011).

② K. Koido, Y. Ishida, K. Kumabe, K. Matsumoto, T. Hasegawa, Kinetics of ethanol oxidation in subcritical water, Journal of Supercritical Fluids, 55, 246-251(2010).

③ K. Koido, K. Hirotsuka, T. Kubo, M. Fukayama, K. Ouryouji and T. Hasegawa, Numerical study on premixed hydrothermal combustion in tube reactor, Combustion Theory and Modelling, 13(2), 295-318 (2009).

[学会発表] (計 8 件)

① 小井土賢二、長谷川達也、高温高压の水におけるエタノールの湿式燃焼反応、第 48 回燃焼シンポジウム、D133 (2010-12).

② 小井土賢二、長谷川 達也、エタノールの亜臨界湿式燃焼反応機構、日本機械学会熱工学コンファレンス 2010、331-332 (2010-10).

③ K. Koido, K. Kumabe, K. Matsumoto and T. Hasegawa, Hydrothermal oxidation kinetics of ethanol in hot compressed water, 3rd International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, 153-A (2010-05).

④ 小井土賢二、長谷川達也、高温高压水中におけるエタノール酸化反応の速度論的研究、日本機械学会東海支部第 59 期講演会、123-124 (2010-03).

⑤ 小井土賢二、長谷川達也、エタノールの亜臨界水酸化反応機構の構築、第 47 回燃焼シンポジウム、118-119 (2009-12).

⑥ 百合草陽介、長谷川達也、高压下における気泡挙動の変化、第 7 回日本流体力学会中部支部講演会 , 6 (2009-10).

⑦ K. Koido, T. Hasegawa, Kinetics of oxidation of ethanol in subcritical water, Supergreen 2009, P2-326 (2009-10).

⑧ K. Koido, K. Kumabe, K. Matsumoto, T. Hasegawa, Ethanol oxidation kinetics in water at 25 MPa in the temperature range of 533-623 K, R09 Twin World Congress, 32, (2009-09).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

① 名称：水蒸気の水成分と熱を利用した被処理物の水熱処理方法と酸化型亜臨界処理装置

発明者：朽本信彦、長谷川克久、長谷川達也、竹内一佐枝

権利者：フジムラインベント株式会社

種類：特願

番号：2010-102890

出願年月日：2010 年 4 月 28 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川達也 (HASEGAWA TATSUYA)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授

研究者番号：4 0 1 6 4 8 1 8

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

|