

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 29 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009 ~ 2011

課題番号：21246035

研究課題名（和文）CO<sub>2</sub>回収型石炭燃焼の高度化と各種汚染物質の同時低減に関する基礎学理構築研究課題名（英文）Fundamental research for reduction of pollutant emission of coal combustion for zero CO<sub>2</sub> emission

研究代表者

岡崎 健（OKAZAKI KEN）

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20124729

研究成果の概要（和文）：

CO<sub>2</sub>回収型石炭燃焼の超クリーンと高効率を同時に実現するための基礎学理を構築した。CO<sub>2</sub>回収型石炭燃焼(O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>石炭燃焼)に特徴的な高濃度CO<sub>2</sub>を低NO<sub>x</sub>燃焼に活用するための条件を明らかにし、O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃焼のNO<sub>x</sub>転換率を、空気燃焼よりも、40%程度低減することに成功した。さらに、高濃度CO<sub>2</sub>下では、熱分解中に固体燃料中の灰分とCO<sub>2</sub>が反応し、灰付着やガス化に影響を及ぼす可能性のある炭酸塩が生成されていることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We developed fundamental theory to achieve ultra-clean and high efficiency coal combustion for zero CO<sub>2</sub> emission (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> coal combustion) simultaneously. The conditions are shown to use high CO<sub>2</sub> concentration, which is the feature in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> coal combustion, for low-NO<sub>x</sub> combustion. The lowest NO<sub>x</sub> conversion ratio in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion is lower than it in air combustion by 40%. Moreover, it is shown that carbonate, which has a potential to affect ash deposition and gasification, is formed due to the mineral reaction with CO<sub>2</sub>.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	13,300,000	3,990,000	17,290,000
2010年度	15,200,000	4,560,000	19,760,000
2011年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
年度			
年度			
総計	35,400,000	10,620,000	46,020,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：二酸化炭素，低炭素，燃焼，石炭

## 1. 研究開始当初の背景

石炭燃焼システムからCO<sub>2</sub>を直接回収することのできるCO<sub>2</sub>回収型石炭燃焼が注目を集めている。CO<sub>2</sub>回収型石炭燃焼（O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>石炭燃焼）は、排ガスの80%程度を再循環することにより、排ガス中の

CO<sub>2</sub>濃度が95%にも濃縮され、高効率での液体CO<sub>2</sub>回収が分離過程なしで可能となる利点に加え、システム的な特徴から、汚染物質の同時大幅低減を実現する可能性を秘めている。欧米がこの技術に注目しわが国でも再燃してきたのはここ数年のことであ

り、現在では、予想をはるかに超える速さで地球温暖化が加速している中で、世界中で、CO<sub>2</sub>回収型石炭酸素燃焼とCCS(Carbon Capture and Storage)の統合が、短中期で実現できる技術としてフィーバーともいえる状況を呈している。CO<sub>2</sub>排出の大幅削減をも含めたクリーン・コール・テクノロジー(CCT: Clean Coal Technology)に関するさらなる技術開発は、持続可能社会実現の上でも、非常に重要な課題となっている。

## 2. 研究の目的

CO<sub>2</sub>回収型石炭燃焼の超クリーンと高効率を同時に実現するための学術的な基礎学理を構築する。

## 3. 研究の方法

本研究は、実験的研究とモデリングから構成される。実験では、気相燃焼反応のみを検討できるCH<sub>4</sub>平面火炎リアクターと、多様な炭種を局所条件制御可能なラボスケールのドロップチューブ反応炉、および熱天秤を使用する。CH<sub>4</sub>平面火炎では、Fuel-N分としてNH<sub>3</sub>を使用した実験を行うとともに、複雑な各種汚染物質の化学反応のモデリングにより、生成・消滅メカニズムを解明する。ドロップチューブ反応炉では、微粉炭を燃焼させることにより、NO<sub>x</sub>および微粒子といった主たる汚染物質の燃焼炉内での生成挙動を系統的に検討し、炉内での多様な汚染物質の生成抑制に及ぼす燃焼条件(多段化、温度場など)の影響を明らかにする。熱天秤を使用した実験では、高濃度CO<sub>2</sub>雰囲気下における固体燃料の熱分解およびガス化プロセスの検討を行った。

## 4. 研究成果

まずCO<sub>2</sub>回収型燃焼(O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃焼)を模擬したCH<sub>4</sub>平面火炎リアクターの実験と詳細反応解析(CHEMKIN-PRO)の両面からO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃焼の極低NO<sub>x</sub>化に焦点を絞って研究を行い、ラジカルレベルで石炭酸素燃焼のNO<sub>x</sub>生成および還元メカニズムの解明を行った。O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃焼では、高濃度CO<sub>2</sub>雰囲気下で燃焼反応が進行するという特徴がある。その結果、CO<sub>2</sub>の反応性により、反応(CO<sub>2</sub>+HCO+OH)が進行し、多量のOHラジカルが生成され、その多量のOHラジカルにより燃料過濃領域におけるHCNおよびNH<sub>3</sub>がほとんど分解されることが示された。つまり、O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃焼では、空気燃焼よりも二段燃焼の燃料過濃領域における最適空気比を低く設定することが可能であり、より効果的な低NO<sub>x</sub>燃焼を行うことができる。本実験では、二段燃焼における局所条件制御により空気燃焼と比較してO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃焼の方がNO<sub>x</sub>転換率を40%程度低減

できることが示された(図1)。

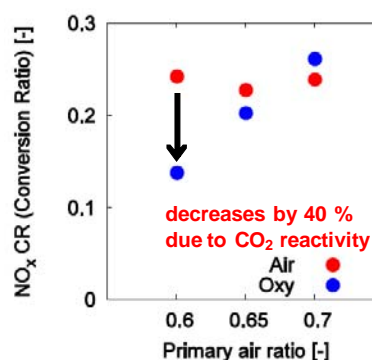


図1 空気燃焼とO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃焼のNO<sub>x</sub>転換率

CO<sub>2</sub>の反応性が低NO<sub>x</sub>化に寄与するかどうかは酸素過剰比に強く依存しており、CO<sub>2</sub>の反応性を低NO<sub>x</sub>燃焼に活用するためには、燃料過濃条件、かつ、より低い酸素過剰比の方が適していることが明らかになった。

さらに、O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>石炭燃焼の特徴である高濃度CO<sub>2</sub>が燃焼反応および固体燃料の熱分解に及ぼす影響について検討を行った。まずCH<sub>4</sub>平面火炎リアクターを用いた実験に加えて、新たにドロップチューブ反応炉を製作し、O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>と空気雰囲気下における微粉炭燃焼特性の比較を行った(図2)。

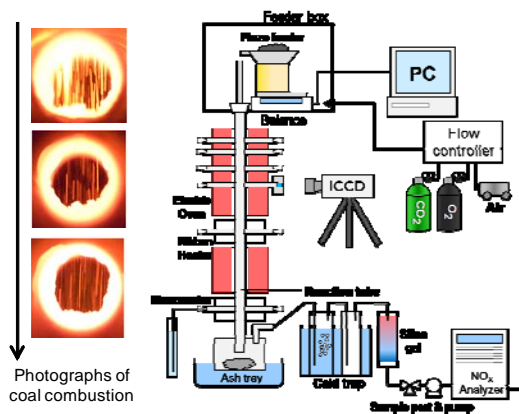


図2 ドロップチューブ反応炉

微粉炭燃焼実験では、電気炉により外熱を供給することで、燃焼時のガス温度をO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>および空気燃焼でほぼ等しくすることができ、気相反応におけるCO<sub>2</sub>の反応性の影響をより明らかにすることができた。CH<sub>4</sub>平面火炎および微粉炭燃焼実験、両方において、O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃焼の方が、CH<sub>4</sub>およびH<sub>2</sub>の濃度が低く、かつCO濃度が非常に高くなることが示された。これは、O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃焼の特徴である高濃度CO<sub>2</sub>により、CO<sub>2</sub>+HCO+OHの反応が促進されたためである。つまり、この反応によ

り多量のCOと、OHラジカルが生成され、多量のOHラジカルによりCH<sub>4</sub>やH<sub>2</sub>の分解反応が促進されている。O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>雰囲気では、CO<sub>2</sub>の反応性のため、H<sub>2</sub>/CO生成比が空気雰囲気と異なることが示された。次に、Ar雰囲気下とCO<sub>2</sub>雰囲気下における固体燃料の熱分解プロセスを比較し、CO<sub>2</sub>が熱分解に及ぼす影響について検討を行った。ArおよびCO<sub>2</sub>雰囲気下によらず、灰分の少ない微粉炭は同じ熱分解挙動を示したが、灰分、とくにNaを多く含むLigninにおいては、CO<sub>2</sub>雰囲気下で熱分解することで、生成するチャーの重量が増加した。FT-IRによりチャーの官能基を分析したところ、CO<sub>2</sub>雰囲気下で得られたチャーには、Ar雰囲気下で得られたチャーにはない官能基や炭酸塩の強いピークが見られた。とくに、炭酸塩の生成が顕著に示された。このことから、灰分とCO<sub>2</sub>の相互作用により、熱分解プロセスが変化することが示され、これによりガス化プロセスも変化することが示唆された。

#### 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4件)

Yukihiko Okumura, Hirotsu Watanabe, Ken Okazaki, Study on the N<sub>2</sub>O formation under low temperature condition in pulverized biomass combustion, J. Thermal Science and Technology, Vol. 7, pp. 75-89, 2012.

Hirotsu Watanabe, Takashi Marumo, Ken Okazaki, Effect of CO<sub>2</sub> reactivity formation and reduction mechanisms in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion, Energy & Fuels, Vol. 26, pp. 938-951, 2012.

Hirotsu Watanabe, Jun-ichiro Yamamoto, Ken Okazaki, NO<sub>x</sub> formation and reduction mechanisms in staged O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion, Combustion and Flame, Vol. 158, pp. 1255-1263, 2011

奥村幸彦, 岡崎健, 元素比による石炭の熱分解収率および熱分解生成物の予測, 日本エネルギー学会誌, Vol. 89, pp. 364-372, 2010.

[学会発表](計19件)

Yukihiko Okumura, Hirotsu Watanabe, Ken Okazaki, Prediction of Pyrolysis Products and Yields from Brown to Semi-Anthracite Coals by Using Elemental Composition, Proceedings of the Eighth KSME-JSME

Thermal and Fluids Engineering Conference, 2012年3月19日, Incheon

奥村幸彦, 渡部弘達, 岡崎健, 石炭の揮発成分および揮発分収率の簡易予測方法 -褐炭から半無煙炭まで-, 第49回燃焼シンポジウム, 2011年12月6日, 横浜.

渡部弘達, 下村聖実, 荒井郁也, Dejodom Kiatpanachart, 岡崎健, CO<sub>2</sub>回収型燃焼における固体燃料の熱分解プロセスの解明, 第49回燃焼シンポジウム講演, 2011年12月6日, 横浜

渡部弘達, エネルギーの基盤を支える燃焼プロセスとCO<sub>2</sub>削減, GCOEプログラム 分子系高次構造体化学国際教育研究拠点シンポジウム2011(招待講演)2011年11月19日, 仙台

奥村幸彦, 渡部弘達, 岡崎健, 微粉炭燃焼におけるN<sub>2</sub>O生成に及ぼすSlow Volatileの影響, 第48回石炭科学会議, 2011年10月25日, 新潟.

Hirotsu Watanabe, Takashi Marumo, Jun-ichiro Yamamoto, The effect of CO<sub>2</sub> reactivity on NO<sub>x</sub> reduction in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion, 2nd Oxy-fuel Combustion, 2011年9月15日, Queensland

荒井郁也, Dejodom Kiatpanachart, 丸毛孝, 渡部弘達, 岡崎健, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>石炭燃焼における窒素化合物生成メカニズムと極低NO<sub>x</sub>化への応用, 日本機械学会2011年次大会, 2011年9月13日, 東京

渡部弘達, 丸毛孝, 岡崎健, 燃料過濃条件下のO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>石炭燃焼におけるCO<sub>2</sub>の反応性の影響, 第20回日本エネルギー学会大会, 2011年8月9日, 大阪

Takashi Marumo, Jun-ichiro Yamamoto, Hirotsu Watanabe, Ken Okazaki, THE CHARACTERISTICS OF RECYCLED-NO REDUCTION IN O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> COAL COMBUSTION, Proceedings of ASME/JSME 2011 8th Thermal Engineering Joint Conference, 2011年3月15日, Hawaii

Hirotsu Watanabe, Takashi Marumo, Jun-ichiro Yamamoto, Ken Okazaki, NO REDUCTION MECHANISM PECULIAR TO O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> COAL COMBUSTION CHARACTERIZED BY HIGH CO<sub>2</sub> CONCENTRATION, Proceedings of ASME/JSME 2011 8th Thermal Engineering Joint Conference, 2011年3月15日, Hawaii.

Yukihiko OKUMURA, Hirotsu WATANABE, Ken OKAZAKI, EFFECTS OF HETEROGENEOUS REACTION AND SLOW/RAPID VOLATILIZATION PROCESS ON N<sub>2</sub>O FORMATION DURING THE COMBUSTION OF PULVERIZED BIOMASS, Proceedings of ASME/JSME 2011 8th Thermal Engineering Joint Conference, 2011年3月15日, Hawaii.

丸毛孝, 山本潤一郎, 渡部弘達, 岡崎健, 石炭酸素燃焼における再循環NO<sub>x</sub>の還元メカニ

ズムの解明, 第 48 回燃焼シンポジウム, 2010 年 12 月 3 日, 福岡.

奥村 幸彦, 渡部 弘達, 岡崎 健, バイオマス低温燃焼場における  $N_2O$  生成に及ぼす揮発分放出速度の影響, 第 48 回燃焼シンポジウム, 2010 年 12 月 2 日, 福岡.

渡部弘達, 山本潤一郎, 丸毛孝, 岡崎健, 石炭酸素燃焼における  $NO_x$  生成および還元メカニズムの解明, 第 47 回石炭科学会議, 2010 年 9 月 21 日, 岐阜.

渡部弘達, 山本潤一郎, 岡崎健, 石炭酸素燃焼と空気燃焼における二段燃焼による  $NO_x$  低減効果の比較, 化学工学会第 42 回秋季大会, 2010 年 9 月 8 日, 京都.

奥村幸彦, 岡崎健, バイオマス低温燃焼における亜酸化窒素の生成特性, 第 19 回日本エネルギー学会大会, 2010 年 8 月 2 日, 東京.

丸毛孝, 山本潤一郎, 渡部弘達, 岡崎健, 石炭酸素燃焼における  $NO_x$  生成に及ぼす  $CO_2$  濃度の影響, 第 47 回日本伝熱シンポジウム, 2010 年 5 月 26 日, 札幌.

山本潤一郎, 丸毛孝, 渡部弘達, 岡崎健, 石炭酸素燃焼の循環ガス混合過程における  $NO_x$  低減効果, 化学工学会第 75 年会, 2010 年 3 月 18 日, 鹿児島

山本潤一郎, 丸毛孝, 渡部弘達, 岡崎健, 石炭酸素燃焼における炉内局所条件制御による極低  $NO_x$  化の検討, 第 47 回燃焼シンポジウム, 2009 年 12 月 4 日, 札幌

〔その他〕

<http://www.mech.titech.ac.jp/~ep1>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岡崎 健 (OKAZAKI KEN)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 20124729

### (2) 研究分担者

伏信 一慶 (FUSHINOBU KAZUYOSHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号: 50280996

(H21のみ)

奥村 幸彦 (YUKIHIKO OKUMURA)

舞鶴工業高等専門学校・電子制御工学科・教授

研究者番号: 80262971

(H22-H23)

渡部 弘達 (WATANABE HIROTATSU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 40551825