# 科学研究費助成事業

研究成果報告書



6 月 1 4 日現在 平成 29 年

機関番号: 12608
研究種目: 若手研究(A)
研究期間: 2012 ~ 2016
課題番号: 2 4 6 8 6 0 2 7
研究課題名(和文)CO2回収型石炭燃焼の特異性を積極活用したクリーンコールテクノロジーの開発
研究課題名(英文)Development of clean coal technology by using the feature of oxy-fuel combustion
研究代表者
渡部 弘達(Watanabe, Hirotatsu)
東京工業大学・工学院・助教
研究者番号:40551825
交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文):0xyfuel燃焼は,燃料を酸素および再循環させた排ガスで燃焼させることにより,C02 の直接回収を可能にする燃焼技術である.本研究では,0xyfuel燃焼の特異性を活用したクリーン燃焼の実現に 取り組んだ.微粉炭の揮発分燃焼において,C02の反応性(C02 + H C0 + 0H)を明らかにし,これを活用する ことで,未燃炭化水素を抑制できることを明らかにした.さらに,02/C02雰囲気のチャーガス化の検討を行い, 十分な活性サイト(ここでは,AAEMとの接触サイト)は,反応を促進するだけでなく,02とC02ガス化の競合反 応を抑制し,02/C02ガス化速度を向上させる可能性があることを示した. . CO2

研究成果の概要(英文):Oxy-fuel combustion technology is an emerging approach to capture post combustion CO2. In this technique, fuel is burned using a mixture of high-purity oxygen and recycled flue gas. In this study, clean coal technologies using the feature of oxy-fuel combustion were developed. It was shown that 02/C02 environments were suited to reduce soot due to the C02 reactivity (CO2 + H = CO + OH). Moreover, Char gasification in mixtures of O2 and CO2 was also discussed. A sufficient active site, mainly consisting of catalyst in this study, was important not only to enhance char gasification reactions but also to prevent competitive reactions between char-02 and CO2 gasification.

研究分野:熱工学

キーワード: CO2回収型燃焼 石炭 二酸化炭素 クリーンコールテクノロジー

## 1.研究開始当初の背景

石炭燃焼システムは,エネルギーベストミ ックスとエネルギーセキュリティの上で重 要な役割を果たしている.しかし,単位発電 量当たりのCO<sub>2</sub>排出量が他の発電システムと 比較して多く, CO2を排出しないクリーンコ ールテクノロジーの開発が求められている. 石炭燃焼システムからCO2を回収する方式と して, Oxyfuel 燃焼が注目を集めている. Oxyfuel 燃焼は,燃料を酸素および再循環さ せた排ガスで燃焼させることにより,排ガス 中の CO2 濃度を 90% 以上にし, CO2 分離過程 なしでCO2回収を可能にする燃焼技術である. Oxyfuel 燃焼は ,CO<sub>2</sub>回収に適した燃焼法であ るが,石炭火力では,CO2だけでなく,ばい じん等の各種環境汚染物質の抑制も大きな 課題となっている . Oxy-fuel 燃焼では , 大量 の排ガス再循環を伴い, CO2 雰囲気下で燃焼 反応が進行するという特異性がある.従来の 空気燃焼にはない Oxyfuel 燃焼の特異性を明 らかにし、クリーンコールテクノロジーの開 発につなげることが求められている.

## 2.研究の目的

Oxyfuel 燃焼では,高濃度 CO2雰囲気で燃焼反応が進行するといった特異性がある. Oxyfuel 燃焼の特異性を活用することで,空気燃焼では実現できなかったクリーンな Oxy-fuel combustion を実現できれば,他の CO2回収方式にはない利点となる.本研究で は,Oxyfuel 燃焼の特異性を活用したクリーン燃焼の実現を目的としている.

#### 3.研究の方法

石炭燃焼では,まず,微粉炭粒子が予熱され,揮発分が放出・着火して揮発分とチャー が燃焼する.揮発分燃焼を検討する際は,Fig. 1 に示すような平面火炎リアクターを使用した.平面火炎は,は微粉炭燃焼の気相反応部 分を抽出でき,1次元解析が容易になるという利点がある.本研究では,CHEMKIN-PRO を用いた詳細反応解析との比較検討を行う.



石炭チャーのガス化を検討する際は,熱天 秤とドロップチューブ反応炉を使用した.

## 4.研究成果

(a) 炭化水素の酸化反応促進とすすの低減

Fig. 2 に, CH4 平面火炎 ( $\lambda_{primary} = 0.62$ )に おける未燃炭化水素の実験結果(a)と詳細反 応解析結果(b)を示す。実験および解析結果と もに, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃焼では,空気燃焼と比較して, 未燃炭化水素の濃度が大幅に低下している。 これは,主に,CO<sub>2</sub>の反応性(CO<sub>2</sub> + H CO + OH (R1))により生成されるOH ラジカルに より,未燃炭化水素の酸化反応が促進されて いるためである.この燃料過濃条件において は,CO<sub>2</sub>の反応性は炭化水素の酸化反応を促 進している.





PAH (Polycyclic aromatic hydrocarbons) の 成 長 メ カ ニ ズ ム と し て , HACA (H-abstraction-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-addition)反応が挙げら れる、このメカニズムでは, i 環縮合した芳 香族化合物 Aiが, H と反応し, そのラジカル Ai-が生成する . Ai-に C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> が付加し , PAH が成長する.CH4 平面火炎では,PAH の生 成は見られなかった.そこで,トルエンを加 えた CH4/C7H8 平面火炎の反応解析を行った. ここでは , MIT の研究グループが提案してい る 196 の化学種と 6652 の素反応式から構成 される詳細反応機構を使用した[1].この素反 応機構では、モル重量が非常に大きい PAH を BINs と定義し, BIN-1, BIN-2,,,BIN-20 と分級 する.本研究で生成される BINs は,主に, BIN-1, BIN-2 であり ,それぞれ ,C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> ,C<sub>48</sub>H<sub>24</sub> という化学式で定義され, Fig. 3 に示すよう に, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>が付加され成長する.



Fig. 4 に PAH である BIN-1 および BIN-2 の 濃度分布を示す.BIN-1, BIN-2 ともに O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃焼よりも空気燃焼の方で,多く生成してい るが,モル重量が大きい BIN-2 については, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃焼では,ほとんど生成されていない. 詳細反応解析より,O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃焼では,CO<sub>2</sub>+H

CO + OH の反応により生成される多量の OH ラジカルにより、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の生成が抑制され, PAH の成長が抑制されることが示された.

Oxy-fuel 燃焼では, R1 で示される CO2 の反応性を活用することで,ばいじんを抑制 できるため,従来の空気燃焼よりもクリーン な燃焼を実現できる可能性を明らかにした.



Fig. 4 BIN-1 および BIN-2 の解析結果

(b) チャーガス化におけるO<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の競合反応

O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 雰囲気では,O<sub>2</sub> によるチャー燃焼 (R2)に加えて,CO<sub>2</sub> によるチャーガス化反応 (R3)が同時に進行する.したがって,R2 と R3 の競合反応により,O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ガス化速度が 低下する可能性がある.石炭チャーの O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ガス化について検討を行った.

$$C+O_2 \qquad CO_2 \qquad \qquad (R2)$$

$$C + CO_2 \qquad 2 CO \qquad (R3)$$

Table 1 に,使用した石炭の元素分析,工業 分析および灰組成を示す.種類の異なる石炭 (Coal A, Coal B)を使用しているが,これらの 大きな違いは,灰分の組成である.Coal Aの 灰分は,90%以上が,SiO<sub>2</sub>,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>といった不 活性成分で構成されており, AAEM 成分は少 ない.それに対し,Coal B では,CaO,MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O といった AAEM 成分が多く含ま れている. Char A1 と Char Bは, それぞれ, Coal A と Coal B を用いて, 熱天秤(昇温速度 1 Ks<sup>-1</sup>,最終到達温度 1473 K,最終到達温度に おける保持時間 5 min) にて生成している. Char A2は, Coal Aを用いて DTF (壁面温度 1200 K) にて生成している. Char A2 では, 同じ Coal A から生成した Char A1 と比較して, 大幅に比表面積が増大している.

Table 1 Ultimate and proximate analysis for coal samples]

	Char A1	Char A2	Char B
С	75.7	70.39	88.9
Н	0	0.79	0
Ν	0.84	1.19	1.03
S	0.65	0.73	0.38
O (diff.)	0.91	2.8	3.49
Ash	21.9	24.1	6.2
Specific surface area (CO <sub>2</sub> -DR) [m <sup>2</sup> /g]	40.0	278	277

Fig. 5 に Char A1 および Char B の二次電子 像(a)とオージェ電子分光分析による Ca お よび Na の元素マッピング画像(b, c)を示す. 二次電子像を見ると , 白い粒子状の物質がチ ャー表面に分布していることが分かる.元素 マッピング画像(b,c)をみると,白い粒子状 の物質は、Caの元素マッピングと一致してお り,白い粒子状の物質は,Caを含む無機化合 物であることが理解できる. Ca および Na と も, Char B の方に広く分布している.また元 素マッピングの間隔も 100 mm あるいはそれ 以下であり,これらはチャーガス化反応の触 媒として , チャー消費速度に大きく影響する と考えられる.チャーの活性サイトを『触媒 となる無機化合物との接触サイト』と定義す ると, Char B の方が非常に広範囲の活性サイ トを有していることが分かる.



(c) Na elemental mapping



O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ガス化速度と O<sub>2</sub>/Ar および Ar/CO<sub>2</sub> ガス化速度の和の比(*R*)を, Eq. (1)のように定 義する.熱天秤を用いて,これらのガス化速 度を計測した.



Fig. 6 に ,1423 K における Char A1, Char A2, Char B の R の値を示す AAEM が少ない Coal A から得られた Char A1 の R の値は 0.61 であ り,比表面積が大幅に増加した Char A2 にお いても, R の値は, 0.67 と 1 を大きく下回っ ていることが分かる.しかしながら, AAEM を多く含む Coal B から得られた Char B の場 合,その比表面積は Char A2 とほぼ等しいに もかかわらず, R の値が 0.92 と,1 に近づい ている.つまり, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ガス化速度が,概ね R2 と R3 のガス化速度の和で表わされている ことが分かる.



Fig. 6 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ガス化速度と O<sub>2</sub>/Ar および Ar/CO<sub>2</sub> ガス化速度の和の比(*R*)

Fig. 7 に, R2 と R3 の競合反応のメカニズ ムを示す.O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>ガス化反応の場合,全ての 雰囲気ガスがチャーガス化反応に関与する. したがって, Char A1 のように十分な活性サ イトをもたない場合,O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>ガス化速度は, O<sub>2</sub>/Ar および Ar/CO<sub>2</sub>ガス化速度の和を大きく 下回る(Fig. 11(a)).一方, Char B のように, 十分な活性サイトを持つ場合,競合反応は抑 制され R の値は1に近づくと考えられる(Fig. 7(b)).つまり,十分な活性サイト(ここでは, AAEM との接触サイト)は, R2 と R3 の競 合反応を抑制し,O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>ガス化速度を向上さ せることが示唆されている.



Fig. 7 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> チャーガス化メカニズム

## 参考文献

[1] Richter, H. *et al.*, Proc. Combust. Inst., 30 (2005), 1397-1405.

# 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 11 件)

- <u>Hirotatsu Watanabe</u>, Dejudom Kiatpanachart, Ken Okazaki, Experimental and kinetic studies of chemical role of CO<sub>2</sub> in hydrocarbon oxidation during fuel-rich O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion, Journal of Thermal Science and Technology, 査読有, Vol. 8, 2013, pp. 504-516 DOI: 10.1299/jtst.8.504
- <u>Hirotatsu Watanabe</u>, Fumiya Arai, Ken Okazaki , Role of CO<sub>2</sub> in the CH<sub>4</sub> oxidation and H<sub>2</sub> formation during fuel-rich combustion in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> environments , Combustion and Flame, 查読有 , Vol. 160, 2013, pp. 2375-2385 DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.05.022
- <u>渡部弘達</u>, Dejudom Kiatpanachart, 岡崎健, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃焼における Fuel-NO および Recycled-NOの還元メカニズム(CO<sub>2</sub>の反応性 の影響解明), 日本機械学会論文集B編, 査読 有, Vol. 79, 2013, pp. 1703-1713 DOI: 10.1299/kikaib.79.1703
- 4. <u>渡部弘達</u>, CO<sub>2</sub>の反応性を活用したOxy-fuel combustion (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion)の高度化,日本 機械学会熱工学部門ニュースレター,査読無, Vol. 69, 2013, pp. 8-12 https://www.jsme.or.jp/ted/NL69/TED-69.pdf
- <u>Hirotatsu Watanabe</u>, Kiyomi Shinomura, Ken Okazaki, Experimental investigation of carbonate formation characteristics during coal and biomass pyrolysis under CO<sub>2</sub>, Energy and Fuels, 查読有, Vol. 28, 2014, pp. 4795-4800. DOI: 10.1021/ef500832t
- <u>Hirotatsu Watanabe</u>, Ken Okazaki , Effect of minerals on surface morphologies and competitive reactions during char gasification in mixtures of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, Proceedings of the Combustion Institute, 査読有, Vol. 35, 2015, pp. 2363-2371.

DOI: 10.1016/j.proci.2014.06.119

- <u>Hirotatsu Watanabe</u>, Kiyomi Shimomura, Ken Okazaki, Carbonate formation during lignin pyrolysis under CO<sub>2</sub> and its effect on char oxidation, Proceedings of the Combustion Institute, 査読有, Vol. 35, 2015, pp. 2423-2430. DOI: 10.1016/j.proci.2014.06.014
- <u>渡部弘達</u>,岡崎健, Oxy-fuel combustionと石炭 火力,日本ガスタービン学会誌,査読無, Vol. 42, 2014, pp. 297-302
- <u>渡部弘達</u>,岡崎健,Oxy-fuel combustionとクリ ーンコールテクノロジー,日本燃焼学会誌, 査読無, Vol. 57, 2015, pp. 8-15
- <u>Hirotatsu Watanabe</u>, Santosh J. Shanbhogue, Soufien Taamallah, Nadim W. Chakroun, Ahmed F. Ghoniem, The structure of swirl-stabilized

turbulent premixed  $CH_4/air$  and  $CH_4/O_2/CO_2$  flames and mechanisms of intense burning of oxy-flames, Combustion and Flame, 査読有, Vol. 174, 2016, pp. 111-119.

DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.09.015

 Soufien Taamallah, Nadim W. Chakroun, <u>Hirotatsu Watanabe</u>, Santosh J. Shanbhogue, Ahmed F. Ghoniem, On the characteristics flow and flame times for scaling oxy and air flame stabilization modes in premixed swirl combustion, Proceedings of the Combustion Institute, 査読有, Vol. 36, 2017, pp. 3799-3807. DOI: 10.1016/j.proci.2016.07.022

# [学会発表](計 29 件)

- <u>渡部弘達</u>, Li Xiaofan, 下村聖実, 岡崎健, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>雰囲気におけるチャーの細孔発達挙動 の解明,第50回燃焼シンポジウム, 2012年12 月7日,愛知県産業労働センターウインクあい ち(名古屋)
- Kiatpanachart Dejudom, 菅井俊輔, <u>渡部弘達</u>, 岡崎健, 燃料過濃条件下のO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>石炭燃焼に おける炭化水素分解メカニズム,第50回燃焼 シンポジウム,2012年12月6日,愛知県産業 労働センターウインクあいち(名古屋)
- 下村聖実,<u>渡部弘達</u>,岡崎健,CO<sub>2</sub>雰囲気下 での熱分解特性に着目したチャーガス化メカ ニズムの解明,第50回燃焼シンポジウム, 2012年12月5日,愛知県産業労働センターウ インクあいち(名古屋)
- Dejudom Kiatpanachart, Fumiya Arai, <u>Hirotatsu</u> <u>Watanabe</u>, Ken Okazaki , Effect of fuel-N concentration on NO<sub>x</sub> emission during air and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> coal combustion , The third international forum on heat transfer , 2012年11月14日,長崎 プリックホール(長崎)
- Li Xiaofan, Fumiya Arai, Kiatpanachart Dejudom, <u>Hirotatsu Watanabe</u>, Ken Okazaki ,Characteristics of volatile reactions and char gasification in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> coal combustion, 2012年9月19日,化 学工学会 第44回秋季大会,東北大学 川 内北キャンパス(宮城)
- <u>渡部弘達</u>, Kiatpanachart Dejudom, 荒井郁也, 岡崎健, H<sub>2</sub>およびCO生成に及ぼすO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>ガス 化の特異性,化学工学会 第44回秋季大会, 2012年9月19日,東北大学 川内北キャンパ ス(宮城)
- Shunsuke Sugai, <u>Hirotatsu Watanabe</u>, Ken Okazaki, A role of CO<sub>2</sub> in volatile matter reaction and soot formation in oxy-fuel combustion, International Symposium on EcoTopia Science 2013, 2013年12月14日,名古屋大学(名古屋)
- Kei Yoshikawa, Kiyomi Shimomura, <u>Hirotatsu</u> <u>Watanabe</u>, Ken Okazaki, Char gasification behavior focusing on surface morphology change during O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> gasification, International

Symposium on EcoTopia Science 2013, 2013年 12月14日,名古屋大学(名古屋)

- Kiyomi Shimomura, <u>Hirotatsu Watanabe</u>, Ken Okazaki, Effect of CO<sub>2</sub> during solid fuel pyrolysis in oxy-fuel combustion, 2013年12月14日,名古 屋大学(名古屋)
- Kiyomi Shimomura, <u>Hirotatsu Watanabe</u>, Ken Okazaki, Clarification of gasification behavior of solid fuel char prepared under CO<sub>2</sub> at atmosphere, 3rd Oxyfuel Combustion Conference, 2013年9月 11日, Ponferrada(Spain)
- <u>Hirotatsu Watanabe</u>, Li Xiaofan, Ken Okazaki, Coal Char Gasification in O<sub>2</sub>/Ar, Ar/CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Environments, 3rd Oxyfuel Combustion Conference, 2013年9月11日, Ponferrada(Spain)
- 菅井俊輔,<u>渡部弘達</u>,岡崎健,CO<sub>2</sub>回収型石 炭燃焼におけるすすの生成特性,第51回燃焼 シンポジウム,2013年12月4日,大田区産業プ ラザPio(東京)
- 下村聖実,<u>渡部弘達</u>,岡崎健,CO<sub>2</sub>雰囲気下 で生成される固体燃料のチャーガス化特性 – 灰組成の影響解明-,第51回燃焼シンポジウム ,2013年12月6日,大田区産業プラザPio(東 京)
- <u>渡部弘達</u>,下村聖実,岡崎健,CO<sub>2</sub>と灰分の 反応に着目した固体燃料の熱分解およびガス 化プロセスの解明,第50回石炭科学会議,2013 年10月31日,九州大学医学部百年講堂(福岡)
- 15. <u>渡部弘達</u>,菅井俊輔,岡崎健,O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃焼の すす生成メカニズムにおけるCO<sub>2</sub>の反応性の 影響,日本機械学会熱工学コンファレンス 2013,2013年10月20日,弘前大学 文京キャン パス(弘前)
- <u>渡部弘達</u>,吉川恵,岡崎健,O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>雰囲気に おけるチャーのガス化挙動と表面形状変化の 特異性,第22回日本エネルギー学会大会,2013 年8月6日,工学院大学(東京)
- 菅井俊輔, Dejudom Kiatpanachart, <u>渡部弘達</u>, 岡崎健, CO<sub>2</sub>回収型石炭燃焼における揮発分 の反応メカニズムの解明,第50回日本伝熱シ ンポジウム,2013年5月31日,ウェスティンホ テル仙台(仙台)
- <u>渡部弘達</u>, Dejudom Kiatpanachart, 岡崎健, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>雰囲気におけるFuel-NOの生成および Recycled-NOの還元メカニズム,第50回日本伝 熱シンポジウム,2013年5月31日,ウェスティ ンホテル仙台(仙台)
- Hirotatsu Watanabe, Dejudom Kiatpanachart, Ken Okazaki, An experimental and kinetic modeling study of CH<sub>4</sub> decomposition in air and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> fuel-rich combustion, The 9th Asia-Pasific Conference on Combustion, 2013年5月22日, Gyeongju (Korea)
- 20. Shunsuke Sugai, <u>Hirotatsu Watanabe</u>, Ken Okazaki, Hydrocarbon formation and oxidation characteristics in  $CH_4$  flat flame doped with toluene under air and  $O_2/CO_2$  environments, The

25th International Symposium on Transport Phenomena, 2014年11月5日, Krabi (Thailand)

- Shunsuke Sugai, <u>Hirotatsu Watanabe</u>, Ken Okazaki, Hydrocarbon formation and oxidation characteristics in CH<sub>4</sub> flat flame doped with toluene under air and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> environments, The 25th International Symposium on Transport Phenomena, 2014年11月5日, Krabi (Thailand)
- <u>Hirotatsu Watanabe</u>, Shunsuke Sugai, Ken Okazaki, Role of CO<sub>2</sub> in the soot formation and reduction mechanisms in CH<sub>4</sub> flat flame doped with toluene under O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> environments, 15th International Heat Transfer Conference, 2014年8 月15日,国立京都国際会館(京都)
- 23. 菅井俊輔,<u>渡部弘達</u>,岡崎健,CO<sub>2</sub>の反応性 を活用したO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃焼における未燃炭化水素 の排出抑制,2014年12月4日,岡山コンベンシ ョンセンター(岡山)
- 24. <u>Hirotatsu Watanabe</u>, Santosh J. Shanbhogue, Soufien Taamallah, Ahmed F. Ghoniem, The structure of premixed CH<sub>4</sub>/air and CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> flames in swirl stabilized combustor, 2015年11月 17日,つくば国際会議場(つくば)
- <u>渡部弘達</u>, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>雰囲気における石炭燃焼の 高度化, 2016年2月9日,日本学術振興会石 炭・炭素資源利用技術第148委員会第153回研 究会,神田エッサムホーム(東京)
- <u>渡部弘達</u>,米野孝,O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O雰囲気における炭化水素の反応メカニズム,2016年11月24日,仙台国際センター(仙台)

〔その他〕 http://www.titech.ac.jp/~epl/

6.研究組織

(1)研究代表者
渡部 弘達(WATANABE, Hirotatsu)
東京工業大学・工学院・助教
研究者番号:40551825