

■ 研究論文 ■

炭素固定化制御燃焼によるCO₂排出低減の新しい試みA New Approach to Reduction of CO₂ Emission by Radiation Controlled Combustion

越後 亮三*・吉田 英生**・花村 克悟***

Ryozo Echigo, Hideo Yoshida, Katsunori Hanamura

奥山 正明****・小金沢知己*****・土方 邦夫*****

Masaaki Okuyama, Tomomi Koganezawa, Kunio Hijikata

1. 緒言

大気中におけるCO₂の地球規模における循環は微妙なバランスの上に成り立っており、増加要因としては、地中・海洋からの放出、化石燃料の燃焼(全世界: 180~220億トン/年, 日本: 8億トン/年)、森林破壊(30~60億トン/年)等、一方、減少要因としては、植物による炭素同化作用、海水への溶解等が挙げられている。最近これらの循環に対する機構が次第に明らかにされつつあり、測定データの整備も進み、循環量に対する推定の精度も高まってきた。その結果、化石燃料の燃焼によるCO₂排出量の約半分が大気中に蓄積され、地球温暖化の最大の原因であるとの認識が広まってきている¹⁾。

したがって、燃焼研究はかつて経験したことのない大きな岐路にさしかかりつつあり、従来型の燃焼方法による化石燃料の利用が今後の社会に無制限に受け入れられ難いこと、しかし一方、質・量においてこれに代わる代替エネルギーの確保も技術的、資金的、時間的制約から困難であることを考えると、当面あるいは相当な長期間にわたって化石燃料が一次エネルギーの中心的役割を引続き果たさなければ現在の文明の維持が困難であることも、一般に共通した認識であろう。ここに突破口を拓くためには、全く新しい発想に基づく化石燃料利用の理念作りと燃焼方法の構築、技術開発の着手とそれを支援する学術の展開等を、燃焼研究

者が率先して実行しなければならない。

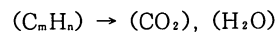
2. 新しい燃焼方法の提案 [炭素固定化燃焼]

本提案の主旨については、既に、著者の一人が本誌²⁾で述べた通りであるが、その背景に対する理解を得るため、大気中へのCO₂排出の抑止・低減に関して、様々なレベルで検討されている提案内容と本提案との関係を図-1に示す。WMO (世界気象機構)、UNEP (国連環境計画)等のワークショップで採り上げられている主なものは、

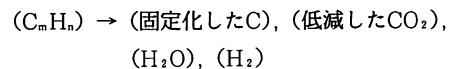
- ①エネルギー利用の効率・省エネルギー強化
- ②非化石燃料への転換
- ③CO₂排出の少ない燃料への転換
- ④CO₂の液化・固化(ドライアイス)による海洋深部への投棄
- ⑤植樹の強化

等である。その他にも数多くの提案があるが、実現性・有効性等を考慮して評価すると、ほとんど効果のないものや妥当性に疑問のあるものが多い。

本研究で提案する“炭素固定化燃焼”の骨子は、化石燃料中の炭素の一部または全部を、燃焼中に固体炭素(すす、コークス等)として固定し、残りの炭素および水素の燃焼熱を利用することにある。すなわち、従来の燃焼法では、例えば炭化水素系なら



となるところを、炭素固定化燃焼では、



のように反応を制御する。また単にCO₂の排出抑制だけにとどまらず、水蒸気改質を念頭において、ここで消費する水素の燃焼をできるだけ抑止し、さらに固定

(註) 原稿受理 (2.2.3)

* 東京工業大学工学部機械工学科教授

** " " 助教授

*** " " 助手

**** " " 大学院

***** " " 学生

***** " 機械物理工学科教授

炭素中（不飽和度の高い一種の炭化水素）の水素も少なくてできるような高度な燃焼制御技術を確立することが目標となる。

本提案のように化石燃料中の炭素の一部（場合によっては全部）を利用しないような燃焼方法は、現在までの燃焼工学の通念に反して、考え方が余りにも過激であると受け取られるむきもあろう。大きな発想の転換の必要性を強調したのもこの点にあり、十分議論を尽くしてコンセンサスを得る必要がある。

化石燃料を一次エネルギーとして使用することを前提とすれば、

- ・ 燃焼前に燃料の質を転換する
 - ・ 燃焼中にCO₂の排出を抑制する
 - ・ 排出されたCO₂を分離・回収して投棄・保存する
- の3つの選択肢しかなく、そのためのエネルギーを自ら賄わねばならない。燃焼前後のCあるいはCO₂の処理が、それに要するエネルギーを特定しないまま提案されている例が多くみられるが、これらは化石燃料が一次エネルギーの立場を放棄したことを意味している点に注意が必要である。

前述のWMO, UNEP等の提案で化石燃料の使用を容認しているのは、図-1の③の燃料転換と、④のCO₂

の液化・固化^{3), 4)}による海洋投棄のみである。まず③の燃料転換は、石炭や石油系燃料のようにC/H比の高い燃料から、天然ガスのようにC/H比の低いものへの移行で、見方を変えればC/H比の高い物質は燃料とは見なさないことを意味し、本提案の炭素固定化燃焼より激しい内容であるともいえよう。一方、④の海洋投棄の場合については、CO₂の分離、加圧・冷却等の消費エネルギーコストの試算も試みられている。後述するように、④と炭素固定化燃焼とをエネルギー消費レベルで比較した場合、本提案の方に優位性を主張できる可能性があり、必要な設備までを考慮すると炭素固定化燃焼の方がさらに有利な立場にあると考えられる。最近、CO₂の液化・固化による海洋投棄の提案者であるSteinbergは、燃料の改質により、化石燃料中の炭素の使用の実質的な凍結を新たに提案⁵⁾しているのも興味深い。

化石燃料大量消費時代に入って我々は、脱硫、脱硝をしなければ局部的に大気が著しく汚染されることを知った。CO₂問題も歴史的にみればその流れの一環なのかも知れないが、その量と質において根本的に大きな違いがあることを認識する必要がある。

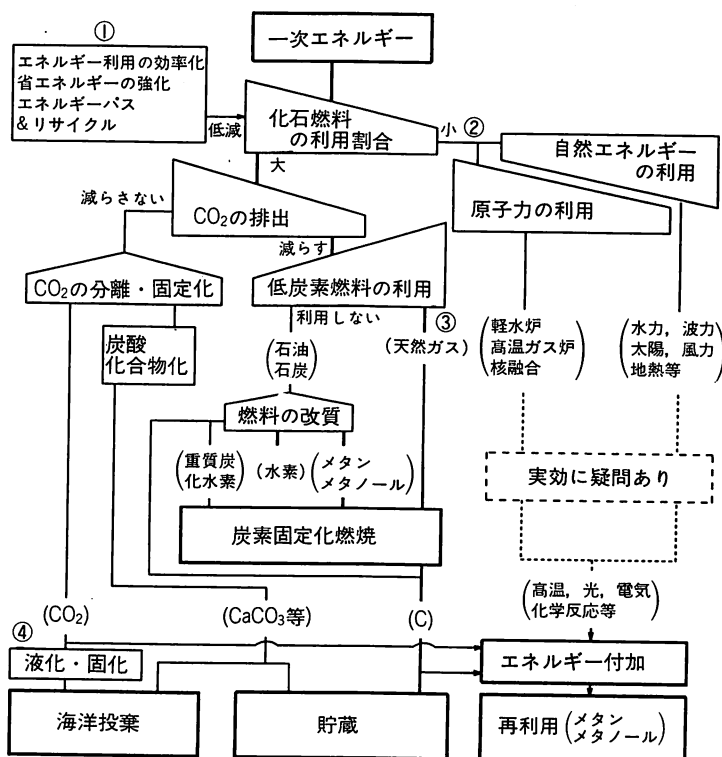


図-1 CO₂排出抑止・低減の方策

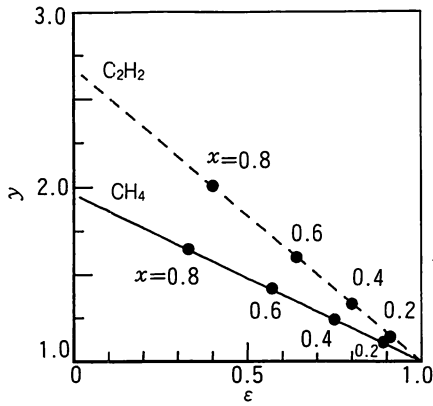


図-2 CO₂の実質的な排出率と炭化水素の燃料増加率との関係

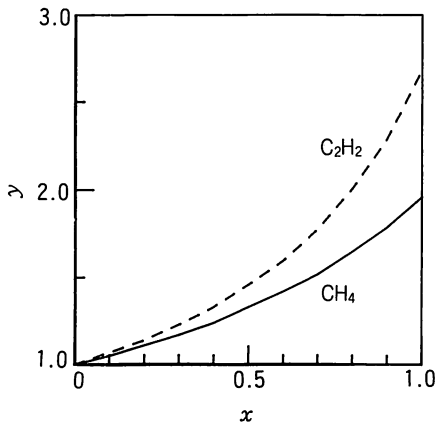


図-3 炭素固定化率と炭化水素の燃料増加率の関係

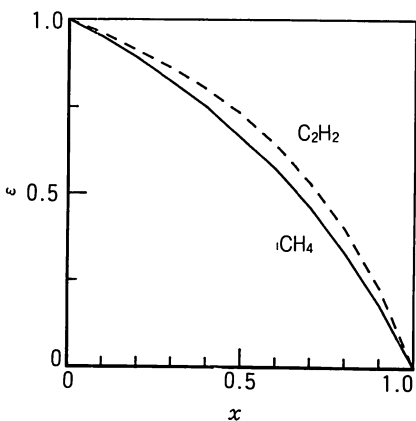
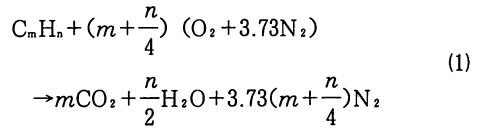


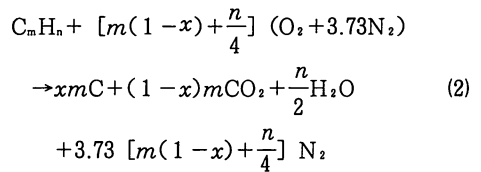
図-4 炭素固定化率とCO₂の実質的な排出率の関係

3. 炭素固定化による実質的なCO₂の排出抑制効果

ここでは化石燃料として単位モルの炭化水素C_mH_nを考える。当量混合気ならば本来



のように反応するところを、本燃焼法では、炭化水素を100%CO₂には転換せず、炭化水素中に含まれる炭素の一部(1-x)mモルをCO₂として燃焼させ、残りのxmモルを固定化する。このときの反応式は、以下のようなになる。



但し、ここでxは、炭素固定化率とする。

この場合、固定炭素分だけ燃料単位モル当りの発熱量は減少するので、CO₂の実質的な排出抑制効果を考える際には、固定化しない場合と同量の発熱量を得るために必要な燃料増加を考慮しなければならない。単位モルの炭化水素が式(1)の反応を行うと、

$$mQ_{CO_2} + (n/2)Q_{H_2O} - Q_{C_mH_n}$$

だけの生成熱が得られる。ここでQは、各気体の単位モル当りの標準生成熱を表す。これに対して、式(2)の反応では炭化水素単位モル当り

$$(1-x)mQ_{CO_2} + (n/2)Q_{H_2O} - Q_{C_mH_n}$$

しか生成熱が得られない。そこで式(1)の反応と同量の熱を得るためには、燃料である炭化水素のモル数を増加させる必要があり、その燃料増加率(必要燃料モル数)をyとすると、

$$y = \frac{mQ_{CO_2} + (n/2)Q_{H_2O} - Q_{C_mH_n}}{(1-x)mQ_{CO_2} + (n/2)Q_{H_2O} - Q_{C_mH_n}} = \frac{m + (n/2)R_1 - R_2}{(1-x)m + (n/2)R_1 - R_2} \quad (3)$$

ここで、 $R_1 = Q_{H_2O}/Q_{CO_2}$ 、 $R_2 = Q_{C_mH_n}/Q_{CO_2}$ である。したがって、炭素固定化率xのときのCO₂の実質的な排出率は、炭素固定化をしない場合を1として

$$\epsilon = (1-x)y = \frac{(1-x)(m + (n/2)R_1 - R_2)}{(1-x)m + (n/2)R_1 - R_2} \quad (4)$$

で与えられる。

以上の関係を、アセチレン (C/H比: 1) 及びメタン (C/H比: 1/4) の場合について図-2~4に示す。これらの図から明らかなように、CO₂の実質的な排出率εを大幅に低減することは、高い炭素固定化率を達成しなければならない技術的制約と共に、燃料増加率γも非常に大きくなるために、あまり現実的ではない。しかし、CO₂の実質的な排出率を20%程度削減(εを0.8程度に設定)するのであれば、炭素固定化率xは0.3~0.4、必要燃料は20~30%の増加(燃料増加率γが1.2~1.3)に収まり、このあたりが当面の目安となるであろう。

4. 固化(ドライアイス) 海洋投棄との比較検討

次に、燃焼ガスからCO₂を分離しドライアイス化する場合の必要エネルギーを概算する。なお計算は、炭素固定化燃焼の場合と比較するため、炭化水素単位モルにつきではなく、γモル(式(3)で求めた燃料増加率γ)につき行う。γモルの炭化水素を式(1)のとおり燃焼させると、

$$y(C_m H_n + (m \frac{n}{4} (O_2 + 3.73 N_2))) \tag{5}$$

$$y(m CO_2 + \frac{n}{2} H_2 O + 3.73(m + \frac{n}{4}) N_2)$$

となる。生成されるmγモルのCO₂のうち、割合xだけドライアイスにすることを考える。方法として、ここでは図-5において右側に示すように、水分を凝縮させた後、窒素と一緒にCO₂の昇華点194.5Kまで電力を

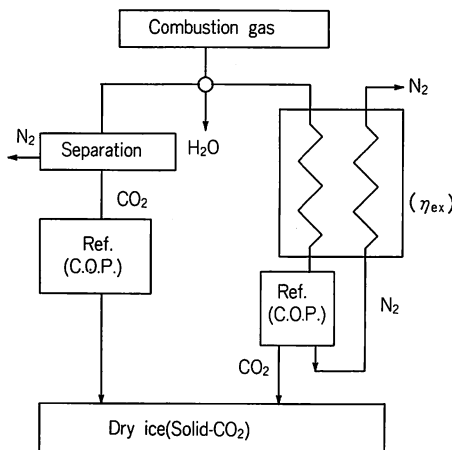
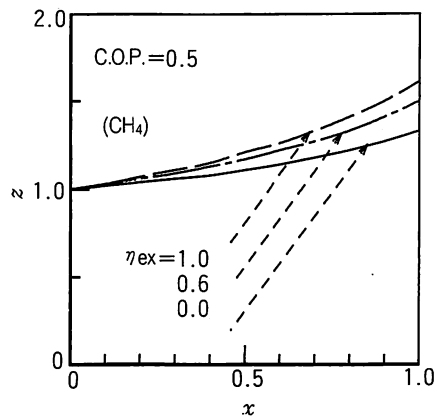


図-5 ドライアイス化の概念図

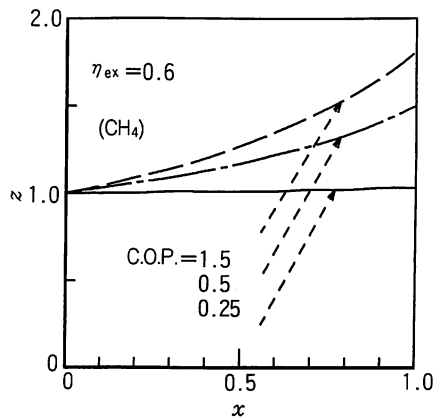
用いて冷却(C.O.P.:冷凍機の成績係数)してドライアイス化し、窒素のもつ潜熱は熱交換器(ηex:効率)によって回収するものとする。冷却すべきCO₂はxymモル、窒素は3.73 {m+(n/4)}xyモルであり、必要エネルギーWは、

$$W = \left[\frac{xym \Delta h_{CO_2}}{C.O.P.} + \frac{3.73(m+(n/4))xyC_{PN_2} \Delta T(1-\eta_{ex})}{C.O.P.} \right] / \eta_{pow} \tag{6}$$

となる。但し、ηpowは熱→電気の変換効率(火力発電所を想定して、ここでは、ηpow=0.4とする。)、ΔhCO₂はCO₂の昇華点までのエンタルピー変化、C_{PN₂}は、窒素の定圧比熱、ΔTは常温と昇華点との温度差である。なお、式(6)で窒素の項に熱交換器の効率が含まれているのは、前述したように、一度冷却された窒素は熱交換により他の窒素を冷却するサイクルに供しうること



(a)



(b)

図-6 炭素固定化とドライアイス化のエネルギー比較

を考慮したためである。以上から、得られる正味のエネルギー（次式の分子）と、炭素固定化燃焼時に得られるエネルギー（次式の分母）との比を z とすると、

$$z = \frac{y(mQ_{CO_2} + (n/2)Q_{H_2O} - Q_{CmHn}) - W}{mQ_{CO_2} + (n/2)Q_{H_2O} - Q_{CmHn}} \quad (7)$$

となる。計算結果を図-6(a)(b)に示す。 η_{ex} , C.O.P.の値によって変化幅はあるものの、 z は1近傍の値になっている。 z が1より若干大ききであるため、このままでは CO_2 を固定した場合の方が有利に見えるが、 CO_2 の分離、加圧などの消費エネルギーや設備までを考慮すると、炭素固定化燃焼の方に優位性があることも十分考えられる。

5. 炭素固定化燃焼法

具体的な燃焼方法は燃料の性状（固、液、気）等により大きく異なるので、ここではまず気体燃料に対して簡単な検討を行う。気体燃料に対象を限っても、水蒸気改質との組合せ等を考えると問題が余りにも多岐にわたるので、本報ではさしあたりメタンを対象に炭素固定化燃焼法の可能性を確かめるにとどめる。従来の燃焼法においてメタン-空気の可燃範囲は、当量比 $\phi = 0.53 \sim 1.69$ で、燃料過濃限界でも火炎は輝炎を呈すことなく、すすを析出させる燃焼制御法は非常に難しい。したがってメタンに対してすすを析出させる燃焼法を確立すれば、他の炭化水素系燃料の燃焼に対してもそれを踏襲することが可能であると考え、今回はメタン-空気予混合火炎の燃料過濃限界の拡張を試みる。

このためには、著者らが研究を進めてきた多孔性固

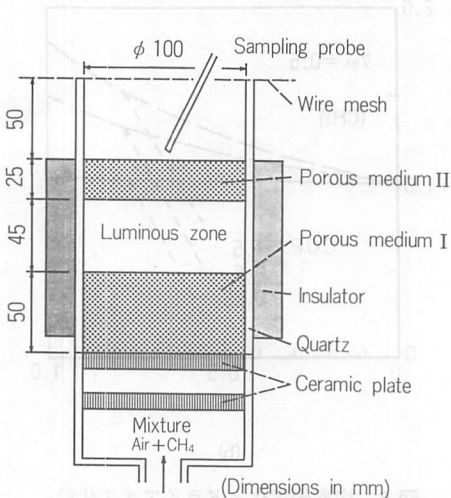


図-7 実験装置の概略

体を用いた燃焼促進法^{6), 7), 8)}が有効であると考えられるので、図-7に示すような燃焼器を試作した。燃焼器は、セラミックス製多孔性固体IおよびIIを石英ガラス管内に配置し、その外側を断熱材で囲んだ構造となっており、メタンと空気の予混合気は、装置下部から整流プレート及び多孔性固体Iを通して燃焼空間に供給される。なお、このような構造を採用した背景には、著者らが以前に行った研究⁸⁾で、反応帯をはさんでのふく射による強いエネルギー循環の形成（燃焼ガス→多孔性固体II→ふく射→多孔性固体I→予混合気）により、著しい燃焼促進がなされたことがある。

点火は装置上部の金網の上で行い、火炎が多孔性固体I・IIの間の空間まで伝播し安定した後、流速および当量比を変えて可燃範囲を調べる実験を行った。また、多孔性固体IIの下流側で排ガスの一部を水冷プローブでサンプリングし、ガスクロマトグラフによる成分分析を行い、未燃分は、サンプリングへの影響を少なくするためプローブの先端から約50mm離れた金網の上で、拡散火炎として燃焼させた。

図-8に本装置の過濃限界を○印で示す。本燃焼法により最大 $\phi = 3.5$ 程度まで過濃限界を拡張することができ、また $\phi = 1.8$ あたりで輝炎が観察され、また、 $\phi \geq 2.0$ ですすの析出が確かめられた。

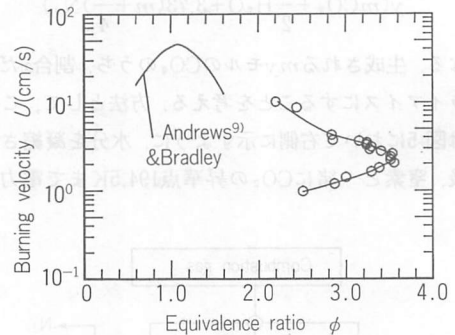


図-8 過濃可燃限界の特性

次に、燃焼速度 $U = 2.4 \text{ cm/s}$ に保った場合の、ガスクロマトグラフによる燃焼ガス分析結果と、析出されるすすの量（炭素固定化率 x ）を図-9に示す。ここで炭素固定化率 x は、予混合気中の炭素量から、燃焼ガス中の炭素含有量（ガスクロマトグラフの結果）を差し引くことにより求めたので、その精度に若干問題があるが、 $\phi = 3.0 \sim 3.5$ では、 $x = 20\%$ となる。この値は、従来の燃焼法ですすを生成することがほとんど不可能であったことを考えると、非常に大きな値であるとい

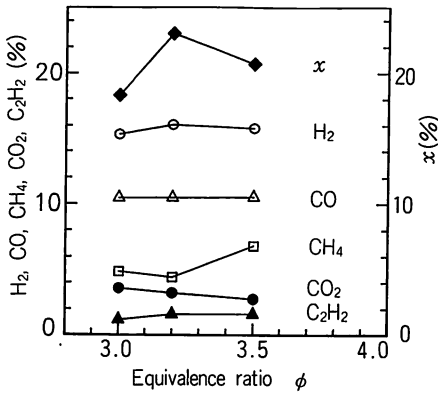


図-9 燃焼ガスの成分

える。以上の結果より、多孔性固体によるガス顕熱とふく射エネルギーの変換によって燃焼が促進し、メタン-空気予混合気の燃焼において輝炎の発生とすすの生成が可能となることを確認し、炭素固定化燃焼の実現の足がかりをつかんだ。

6. 結言

1960年代に始まった石油の大量消費時代は、石油系燃料のもつ利便性によるもので、石炭からの燃料転換は、エネルギー革命とも呼ばれ、高度な文明社会を築く礎石となった。石油系燃料の利便性の一つに灰分を出さないことが挙げられていて、逆にこれが CO_2 を大気中に大量に排出する原因になったとすれば、この利便性が地球環境に逆効果として作用したと言わざるを得ない。

従来の燃焼工学の中には、燃焼中に形成されるすすを低減するという目標はあっても、それを増加・促進させるような考え方は、カーボンブラック製造など、2, 3の例外を除けば殆どなく、従って系統的な研究にも乏しい。また一方においては、すす生成のメカニズムに関する基礎的な研究は古くから実施されており、最近においても活発な研究展開があり、多くの成果が上げられているが、本研究で提案しているような趣旨を生かすためにはかなり違った視点からの研究が必要である。その意味で、メタンのようなC/H比が低い燃

料ですすを析出させたり、C/H比の高い燃料でも炭素固定化率を高めるような燃焼技術は案外難しい。

今後の燃焼研究では CO_2 を“気相の灰分”と見なし、従来の燃焼方法では簡単には排出しない固形の炭素の灰分を造りながら、化石燃料のエネルギーを利用できる高度な燃焼制御技術を、構築していかなければならない。気相の有害な灰分という意味では、我々は既に SO_x , NO_x による大気汚染を経験しているが、 CO_2 問題の深刻さは今更説明するまでもない。

本研究は、平成元年度文部省科学研究補助金、一般研究A (課題番号 01420023) の援助を受けたことを付記するとともに、本研究課題に関しては、日本機械学会研究分科会PSC-153 “エネルギー消費と地球環境の熱工学的検討研究分科会” (主査: 森康夫 東京工大名誉教授) においても検討され、委員各位から貴重な助言を受けたことを併せて、謝意を表す。

参考文献

- 1) 角皆静男; 炭素などの物質循環と大気環境, 科学, Vol. 59, No. 9 (1989), 593~601.
- 2) 越後亮三; 化石燃料と「炭素固定化燃焼」, エネルギー・資源, 9巻, 6号(1988), 566.
- 3) Steinberg, M., Cheng, H. C.; Modern and Prospective Technologies for Hydrogen Production from Fossil Fuels, Proc. 7th World Hydrogen Energy Conf. (1988).
- 4) Seifritz, W.; Methanol as a Link between Primary Fossil Energy and a Carbon Dioxide-free Energy System, Proc. 7th World Hydrogen Energy Conf. (1988).
- 5) Steinberg, M.; A Process Concept for Utilizing Fossil Fuel Resources with Reduced CO_2 Emission, Int'l Conf. on Coal Science-IEA, Vol. 2 (1989), 1059~1062.
- 6) 越後亮三; ガスエンタルピとふく射エネルギー間の効果的変換方法と工業用炉への応用, 日本機械学会論文集, B編, 48巻, 435号(1982), 2315~2323.
- 7) 越後亮三, 他3名; 超低カロリーガスの燃焼促進に関する研究, 日本機械学会論文集, B編, 51巻, 464号(1985), 1297~1303.
- 8) 吉澤善男, 他2名; 多孔性固体中における可燃性混合気の燃焼, 日本機械学会論文集, B編, 51巻, 466号(1985), 1908~1915.
- 9) Andrews, G. E., Bradley, D.; The Burning Velocity of Methane-Air Mixtures, Combustion and Flame, 19, (1972), 275~288.