カーボンニュートラル燃焼技術の調査研究

笠原　勝次*　明歩谷　英樹**　渡邉　亮***

Research of Carbon Dioxide Reduction Technology

KASAHARA Katsuji*, MYOUBUDANI Hideki** and WATANABE Ryo***

1. 緒　　言

地球温暖化の要因として，大気中二酸化炭素濃度の増加が主たる要因と考えられている [1]。大気中二酸化炭素濃度は産業革命以後加速度的に増加し，工業化以前の 8000 年間で 10 ppm 以内の増加であったものが，工業化以前の約 280ppm から 2005 年には 379 ppm と 99 ppm 増加している [1]。この要因として，人類による化石燃料の使用による二酸化炭素の排出と，土地利用の変化が植物と土壌炭素に及ぼす影響による二酸化炭素の排出が挙げられており，その内訳として，前者は人類の活動による二酸化炭素の 3 分の 2 程度を，後者が 3 分の 1 程度をそれぞれ占めていると推定されている [1]。

また，県内企業からは，「世界情勢の影響もあって，既存の燃料価格の高騰がひどい，ボイラー用の燃料代だけで年間数億円単位で払っている。カーボンニュートラル燃料の種類，特性，供給状態，価格，導入補助の内容などが知りたい。」という要望もある。

以上のことより，化石燃料を含む燃料の燃焼プロセスのカーボンニュートラル化を推進することが地球温暖化の抑制のみならず，県内企業の生産活動の活性化に寄与すると考え，燃焼技術と燃料のカーボンニュートラル性について，参考文献による調査を中心に実施し，燃料の燃焼特性を理解するため，反応シミュレーションによる評価を試みた。

*　研究開発センター
**　素材応用技術支援センター
***　下越技術支援センター

2.　カーボンニュートラル燃料

燃料生産から利用までのライフサイクルの中で CO_2 排出量を増加させない燃料をカーボンニュートラル燃料といい，空気中から捕捉回収された二酸化炭素とカーボンニュートラルな方法で得られた水素から得られる水素キャリアやバイオマス由来燃料そのものに大別される [2]。

2.1　水素および水素キャリア

2.1.1　水素および水素キャリアの現状

水素は炭素を含まないため，燃焼しても二酸化炭素を排出しないことは明らかであり，カーボンニュートラル燃料として有望ではあるが，解決すべき課題もある。例えば，水素の基本的物性は表 1 のとおりとなっており，比重が非常に軽い無色無臭の気体である。水に溶けにくく，融点も沸点も非常に低いので，貯蔵や運搬時に容易に液化することはできないうえに，水に吸収させて減容することも困難である。

また，表 1 に挙げた以外にも，水素はその分子サイズが小さいことから，高温高圧下で金属組織の中へ容易に侵入し，金属物性の劣化（水素脆性）を引き起こすという側面もある。

表 1　水素の特性 [3]

外観（常温，常圧）	無色無臭の気体
密度（気体 0˚C，1 atm）	0.08988 gL^{-1}
密度（液体-253˚C）	70.8 gL^{-1}
相対ガス密度（空気＝1）	0.07
融点	-259.35 ˚C
沸点(at 1 atm)	-252.88˚C
水への溶解度(0 ˚C, 1 atm)	0.0214 cm^3g^{-1}

表 2 水素と代表的な水素(エネルギー)キャリアの燃焼特性の比較 [4)]

項目（単位）	水素と各キャリアの特性		
	水素	アンモニア	メタン
沸点（°C@大気圧）	-252.5	-33.4	-161.5
液密度 kg/*l*	0.071	0.674	0.422
蒸発熱 kJ/*l*	36	92.3	79
燃焼発熱量 MJ/*l*	8.5	12.5	21.2
可燃範囲 (vol%)	4～75	15～28	5～15
最大燃焼速度 (m/s)	2.91	0.09	0.37
断熱火炎温度 (°C)	2120	1750	1970

したがって，水素の貯蔵，運搬用の媒体として，水素を含む誘導体の利用が検討されている。このような物質を水素を運搬するものという意味で水素キャリアと呼ぶ。表 2 に水素と代表的な水素キャリアの燃焼特性を記す。表 2 から，水素は沸点が-200 °C 以下で，この中では最も低く，最大燃焼速度がアンモニアの 30 倍以上，メタンの約 8 倍であり，燃焼速度が非常に大きい。また，可燃範囲も広く非常に燃えやすいことが分かる。

なお，表 2 には直接燃料としての利用が検討されているもののみを挙げたが，水素キャリアは直接燃料に用いるだけでなく，接触熱分解などの手法により，燃焼時には水素だけを分離して用いる利用法もあり，例えば，トルエンを接触水素化によってメチルシクロヘキサンとして水素(エネルギー)キャリアに利用し，利用時には接触熱分解して，得られる水素を燃料として用いる方法が検討されている。

また，アンモニアは炭素を含まないことから，カーボンニュートラル燃料といえるが，窒素を含むことから，燃焼時に窒素酸化物（NO_x）が発生する。プラネタリー・バウンダリーの概念上，大気中の窒素循環に危機的な影響が既に発生しているとされていることから NO_x 抑制技術の活用は必須である [4,5)]が，このことは本調査の目的から逸脱するので，アンモニアの燃焼については本報では割愛する。

2.1.2 水素の燃焼挙動

ここで，水素をバーナー燃焼した時の燃焼挙動を検証するため，化学反応の速度論的シミュレーションソフトウエアである Cantera[6)]を用いて燃焼シミュレーションを行い，バーナー火炎の構造を検証した。シミュレーションにかかる燃焼及び計算条件は表 3 のとおりとした。

結果をバーナー出口からの距離と火炎温度のグラフとして図 1 に示す。横軸はバーナー出口からの距離，縦軸は火炎温度である。バーナー出口から 0.5mm 近辺に大きな変動があることから，横軸は対数目盛とした。373 K という水の沸点程度の低温でも着火して，バーナー出口からおよそ 0.3 mm の距離から急激に温度が上昇し，

表 3 水素とメタンの燃焼シミュレーション条件

使用ソフトウエア		Cantera ver2.6.0	
実行環境		Python Ver3.9.16	
使用ライブラリ		Cantera パッケージ付属の burnerflame.py	
燃焼条件	燃料	水素	メタン
	バーナー	予混合平面火炎バーナー	
	圧力(atm)	0.05	0.05 or 2.0
	予混合ガス流量 ($kgs^{-1}m^{-2}$)	0.06	0.06
	火炎長 (m)	0.5	
	燃焼ガス組成（体積比）	大気予混合 H2:O2:N2=2:1:7	大気予混合 CH4:O2:N2=0.5:1:7
	反応機構	Cantera に付属の H2-O2 の反応機構 h202.yaml を使用	Cantera に付属の GRI30highT.yaml を使用
	輸送モデル	Multicomponent モデルを使用	
	点火温度（K）	373	1273

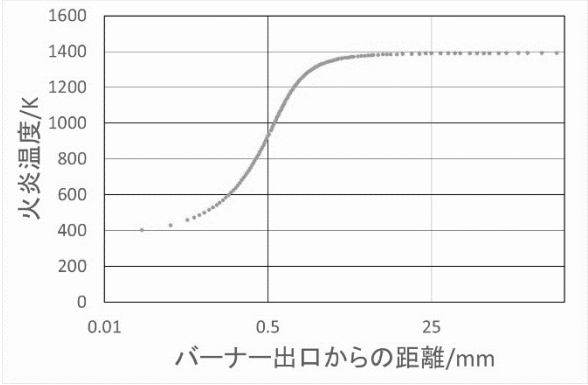

図 1　大気予混合した水素のバーナー火炎の温度分布

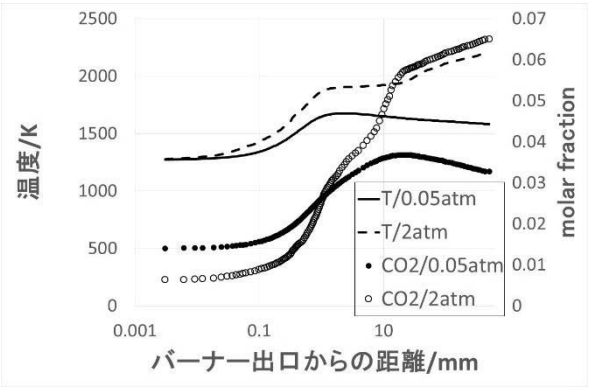

図 2　大気予混合したメタンのバーナー火炎の温度と CO_2 濃度分布

10 mm の位置で 1400 K に達し，そこからほぼ平衡になっている様子がわかる。

2.1.3　メタンの燃焼挙動

次に現状で天然ガスや都市ガスの主成分であり，既存のインフラがそのまま利用できるという点で水素キャリアとして有望視されているメタンの燃焼挙動を検証するため，水素と同様にメタンでも燃焼シミュレーションを行った。シミュレーション条件は表 3 のとおりである。なお，メタンと水素では燃焼メカニズムが異なることから，メタンの燃焼反応を説明するために古くから研究されている GRI-Mech 3.0[7]メカニズムとして Cantera に付属の GRI30highT.yaml を用いた。また，水素は 373 K という低温でも着火したが，メタンは着火しなかったので，点火温度を 1273 K とした。

結果を図 2 に示す。図 2 には 0.05 atm の結果と，2.0atm での高圧燃焼の結果も併せて示してある。実線と破線は温度分布を示し，実線は 0.05 atm での低圧燃焼，破線は 2.0 atm での高圧燃焼の結果を示している。黒丸と白丸のマーカーは CO_2 濃度分布を示し，黒丸は 0.05 atm での低圧燃焼，白丸は 2.0 atm の高圧燃焼の結果を示している。ここでは，実線で示した 0.05 atm での低圧燃焼の燃焼温度に着目する。バーナーからおよそ 5 mm で最高温度に達し，さらにバーナーから離れると温度は少しずつ低下していく様子が分かる。

2.1.4　メタンのカーボンニュートラル燃焼プロセス

メタンは比較的燃えやすい燃料であり，通常，燃料として利用される条件では完全燃焼し，CO_2 と水を発生する。一方，燃焼時の雰囲気圧力に依存して煤を発生することが知られている。煤を発生するということは煤を形成した分だけ炭素が消費されるので，CO_2 の発生が抑制されるはずである。そこで，完全燃焼する低圧希薄燃焼条件に対して，煤を発生する高圧燃焼条件として圧力 2.0 atm で燃焼シミュレーションを行った。シミュレーション条件は表 3 のとおりである。

結果を図 2 に示す。燃焼反応モデルとして用いた GRI-Mech3.0 は完全燃焼は良く再現しているが，煤の発生までは考慮されていないため，生成物のうち CO_2 濃度分布のみ示している。実線と黒丸マーカー表示は前項で示したとおり，完全燃焼する条件である 0.05 atm 低圧燃焼時の結果で，実線は火炎温度分布であり，黒丸マーカーは二酸化炭素濃度分布である。また，煤を発生するとされる 2 atm の高圧燃焼の結果が破線と白丸マーカーのグラフである。破線は火炎温度分布であり，白丸は二酸化炭素濃度分布を示す。バーナーからおよそ 5 mm の位置までは圧力 2.0 atm の方が 0.05atm のものよりも CO_2 濃度が小さくなる傾

向が示されたが，バーナー出口から5mmの点より遠ざかって火炎温度が1500 Kを超えると火炎の先端に向かって温度の上昇とともにCO_2濃度は増加し，逆転して 0.05 atm の低圧燃焼よりも2.0 atmの高圧燃焼の方が大きくなる傾向が示された。さらに条件を詳細に検討する必要はあるが，燃焼条件によっては CO_2 生成を抑制できる燃焼プロセスが存在する可能性が示された。

今回メタン燃焼の再現に用いた反応モデルは煤形成まで考慮されたものではなかったが，今後，煤形成まで考慮されたモデルが開発された場合には，より詳細な火炎構造が解明され，減少した CO_2 の代わりにどのような物質が生成しているのかなど，カーボンニュートラル燃焼プロセスの解明に寄与する可能性がある。

2.2 バイオマス

バイオマスは生物から生み出された有機性の資源のことであり，稲わら，もみ殻，小麦ふすま，豆柄などの草本類や木材のような農林水産物，食品廃棄物，家畜排せつ物，廃水汚泥などを含む。それらは多くの場合，元をたどると植物が光合成で大気中の二酸化炭素を吸収して蓄えた炭素化合物であり，燃料としてはカーボンニュートラル燃料と考えられる。また，バイオマスの多くはそのものが固体であったり，液体であっても固形物を含む液体やスラリー状のものであることが多く，また，水分を多く含む場合がほとんどであるので，そのまま燃料として用いるには，燃焼機器が限定されたり，運搬，貯蔵などの流通の点で不都合なことが多い。そのため，液化，ガス化などの工程を，それもできるだけ化石資源を使用しない工程を経て扱いやすい燃料形態に変換する必要がある。

以上のことより，バイオマスはそのまま燃料として用いられるよりも，液体やガスのような形態に変換して得られるバイオ燃料としての利用が有望である。

2.3 バイオ燃料

バイオ燃料として，現在既に流通していたり，研究が盛んなものはエタノール，ブタノール，バイオディーゼル（脂肪酸メチルエステル，FAME）などが挙げられる。エタノール産業は歴史的に酒造として発展しているが，燃料として使用できる程度まで濃縮する必要があり，このために蒸留工程が必要になるのが課題となっている。ブタノールは比較的最近になって注目されるようになってきたアルコール燃料であるが，ガソリンエンジンに使用した場合の燃焼挙動がエタノールよりもガソリンに近く，ディーゼルエンジンにも使用できることが分かっている。一方，発酵法によるブタノール生産は効率が悪く，わずか 1%程度にとどまるのが課題である[8]。

バイオディーゼル燃料は現在廃食用油から製造される FAME が主となっているが，低温流動性が軽油より劣り，寒冷地での使用に課題が残る。また，食用植物油をそのまま用いるもの（ストレートベジタブルオイル，SVO）もあり，化学変換を必要としない点で FAME よりもカーボンニュートラル性に優れるが，これは FAME よりもさらに低温流動性に乏しい[9]。

5-ヒドロキシメチルフルフラール（5-HMF）他新世代液体バイオ燃料が現在研究され始めている。これは発酵法によるアルコール製造などで利用されない 5 炭糖を利用できることから注目されているが，原料となるフルフラールの製造で廃硫酸などの廃棄物が発生し，環境汚染につながりやすいことから，製造工程の改良が望まれている。なお，5-HMF の原料であるフルフラールについては，直接燃料として使用するには適さないとみなされているが，その理由は明らかにされていない[10]。一方，フルフラールは希薄燃焼であっても火炎の広い領域で煤やタールが発生する燃料であるという報告もある[11]。このことがフルフラールそのものを直接燃料として用いるには適さないとされている理由と考えられる。

3. 結　　言

(1) 水素は低温で着火するが，バーナー出口近傍で速やかに 1500 K 近辺まで発熱する。

(2) メタンは高圧で燃焼すると，圧力以外を同じ条件にして低圧で燃焼したものに比べて，バーナー出口近傍で CO_2 濃度が低くなった。

(3) バイオマスは燃料化にあたり，液化やガス化などの燃料形態への効率の良い変換技術の開発が重要である。

参考文献

1) IPCC, *AR4*, (2007)

2) Frank S. Zeman et al, "Carbon neutral hydrocarbons", *Philosophical Transactions, of The Royal Society*, Vol.366, 2008, pp.3901-3018

3) 阿部勲夫，"水素の物性"，水素エネルギーシステム，Vol.27, No.1, pp.48-50, (2002)

4) 株式会社 IHI，"アンモニアによるカーボンニュートラルの実現に向けて"，IHI 技報，Vol.61, No.2 ，2021，pp.12-15,

5) Johan Rockström et al. , "Planetary Boundaries: Exploring the safe Operating Space for Humanity", *Ecology and Society*, Vol.14, Issue2, 2009 art #32

6) Cantera.org の公式 HP，https://cantera.org 2022 年 4 月 11 日閲覧

7) GRI-Mech3.0 の公式 HP: http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html, 2022 年 10 月 1 日閲覧

8) NEDO 海外レポート 1096 号，2013, No.1096-2,

9) 岡本毅，金野満，"バイオディーゼル燃料の低温流動性改善に関する研究"，日本機械学会論文集（B 編），74 巻，748 号，2008 年，pp.2711-2717

10) 勝野正治，芦田誠二，"フルフラールの利用"，燃料協会誌，29 巻，1950，pp.126-131

11) J.M.Wilson et al. "Soot Formation from the Combustion of Biomass Pyrolysis Products and a Hydrocarbon Fuel, n-Decane: An Aerosol Time Of Flight Mass Spectrometer (ATOFMS) Study", Energy & Fuels, Vol.27, No. 2, 2013, pp.1668-1678