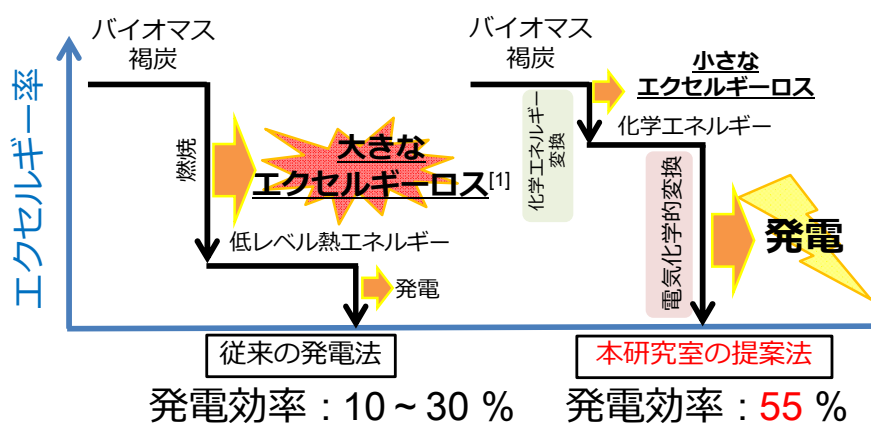


燃焼反応を利用しない新規高効率バイオマス発電法の開発

研究代表者 京都大学大学院工学研究科 講師 蘆田 隆一

1. 緒言

熱機関を利用した従来の発電方法によるバイオマス、褐炭（低品位の石炭）からの発電効率は 10～30 %程度と低く、バイオマス、褐炭発電が普及しない大きな一因となっている。発電効率が低い第一の原因は、天然ガスや高品位の石炭よりも著しく低い発熱量にも拘わらず、まず燃焼により熱エネルギーに変換する点にある。燃焼により熱エネルギーに変換すれば、そもそもエクセルギーの損失が大きいりが、発熱量が低いいため得られる温度レベルが低く、さらに損失が大きくなってしまう（図 1 左）。



[1] 堤 敦司, 化学工学, 77(3), 179-184 (2013).

図 1 提案法のコンセプト 1

一方、高効率な発電技術としてガス化複合発電 IGCC（バイオマス、褐炭から製造した H_2 、 CO を用いガスタービンとスチームタービンを併用して発電する方法）が期待され多くの研究が進められているが、ガス化反応には 1000 °C 以上の高温が必要であるため、熱エネルギーへの変換過程を含むこともあり、ガス化複合発電を利用したバイオマス、褐炭発電の効率は 36～42 %程度である²⁾。

したがって、バイオマス、褐炭を用いた発電を従来の実績を大きく上回る 50 % 以上の高効率とするためには、エクセルギー率の低い熱エネルギーへの変換（燃焼反応）に依存しない新たな変換方法の開発が鍵となる。

本研究では、無機物を媒体にバイオマス、褐炭を適切な化学エネルギーに変換することでエクセルギー損失を小さく抑え、さらにその化学エネルギーを電気エネルギーに変換するプロセスを提案する（図 1 右）。具体的には、レドックスフロー電池にも用いられるバナジウム化合物をバイオマス、褐炭により 250 °C 以下の工業廃熱レベルの低温で還元し、

還元物を別途酸化する過程（電気化学反応）で電力を取り出す（図 2）。本提案法の理論発電効率は 81 % となり、電気化学反応等の効率を考慮したうえで期待できる 50 % 以上の高効率を目指している。

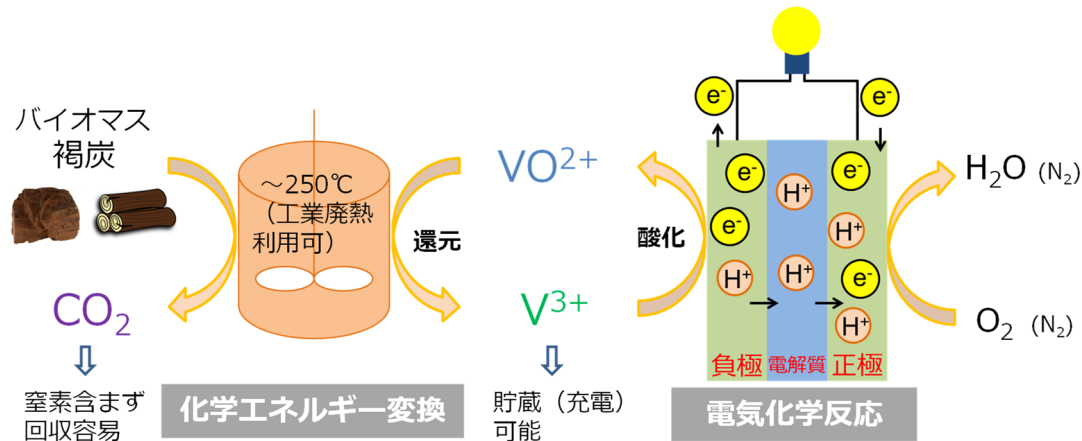


図 2 提案法のコンセプト 2

本提案法では、 CO_2 の生成を伴うバイオマス、褐炭の酸化反応に空気を直接用いないことから、空気中の窒素ガスが排ガスの CO_2 に混入しない。よって、 CO_2 の分離回収が容易になり（あるいは事前の空気分離が必要なくなり）、IPCC シナリオ等にも登場する、 CO_2 排出量が負のバイオマス CCS（ CO_2 回収貯留）に適した方法といえる。バイオマスと同様に従来の発電法での効率が著しく低く CO_2 排出量が多い褐炭に本提案法を適用すれば、 CO_2 回収を伴った高効率発電の実現によって、豊富で安価な褐炭資源を将来の重要なエネルギー資源としてカウントできるようになる。一般に CO_2 回収を行うと発電効率が 6~10 ポイントも減少すると言われているが、本法は CO_2 回収をすでに含んでいるため、従来法に CO_2 回収を加えた場合に比べるとさらに優位性が高いと言える（表 1）。

表 1 バイオマス、褐炭を用いた発電の効率の比較

Feedstock	System	操作温度 [°C]	発電効率[%] CO_2 回収なし	発電効率[%] CO_2 回収あり
バイオマス or 褐炭	従来法（ボイラー）	800-900	10~30	
	IGCC	>1000	36~42 ^[2]	30~32 ^[2]
	提案法	<250	55	~55

[2] Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants, Volume 1b, Rev 2b, DOE/NETL-2010/1397.

また、本提案法では、バイオマス、褐炭によって還元された V(III) (V^{3+}) を貯蔵（充電）することによって、電力需要変動に応じた柔軟な発電が可能であるというメリットも有する。

本研究では、提案法実現のために鍵となるバイオマス、褐炭と V(IV) (VO^{2+}) の酸化還元反応について、反応挙動を詳しく調べ、反応速度論的観点などから本法の実現性を検討した。

2. 実験

2. 1. 試料

試料として、表 2 に示すバイオマスのユーカリ、褐炭の Loy Yang 炭を用いた。液相の金属イオンとして VOSO_4 の水溶液を用いた。また、還元反応により生成した V(III) の VOHSO_4 としての析出を防ぐために H_2SO_4 を添加した。

表 2 使用した試料の分析値

試料	Ultimate analysis [wt%, d. a. f.]				Ash [wt%, d.b.]	Moisture [wt%]
	C	H	N	O(diff.)		
ユーカリ	47.2	6.0	0.1	46.7	0.55	6.1
褐炭	65.4	4.6	0.4	29.5	0.47	42.7

2. 2. 金属イオン還元反応実験

図 3 に反応実験に用いた実験装置の概略図を示す。ユーカリあるいは褐炭 (1.4-25 mg) と VOSO_4 (0.5-1.8 mol/L), H_2SO_4 (3 mol/L) を入れた Pyrex 製試験管を、窒素置換したオートクレーブに封入し、125 ~ 250 °C に保持した流動砂浴中で所定時間加熱した。反応器に残った液体と固体残渣はろ過により分離後、液体の吸光度分析により V(IV) の濃度を決定した。

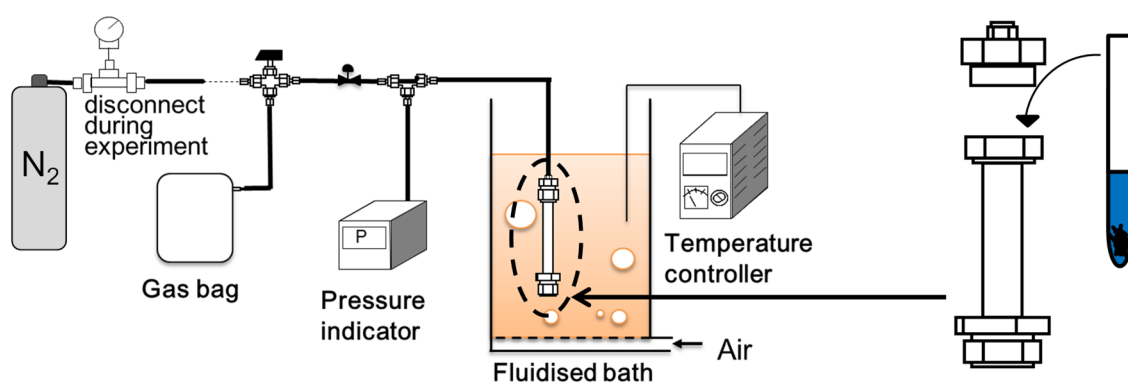


図 3 実験装置の概略図

3. 結果と考察

V(IV) 反応率 ($x_{\text{VO}^{2+}}$) の経時変化例を図 4 に示す。250 °C 以下でユーカリ、褐炭による

V(IV)の V(III)への還元が確認され、ユーカリの場合 125 °Cという低温下においても反応の進行がみられた。反応の進行とともに反応速度は低下し、褐炭の場合 $x_{\text{VO}^{2+}} = 0.2$ 程度でほぼ停止している。しかし、 $x_{\text{VO}^{2+}} = 0.2$ の液組成でも後段の電気化学反応で標準起電力 (0.89 V) の 96 %程度と十分な起電力を得られることから、適切な V(IV)、V(III) の濃度で操作することで高い発電効率を得られる。

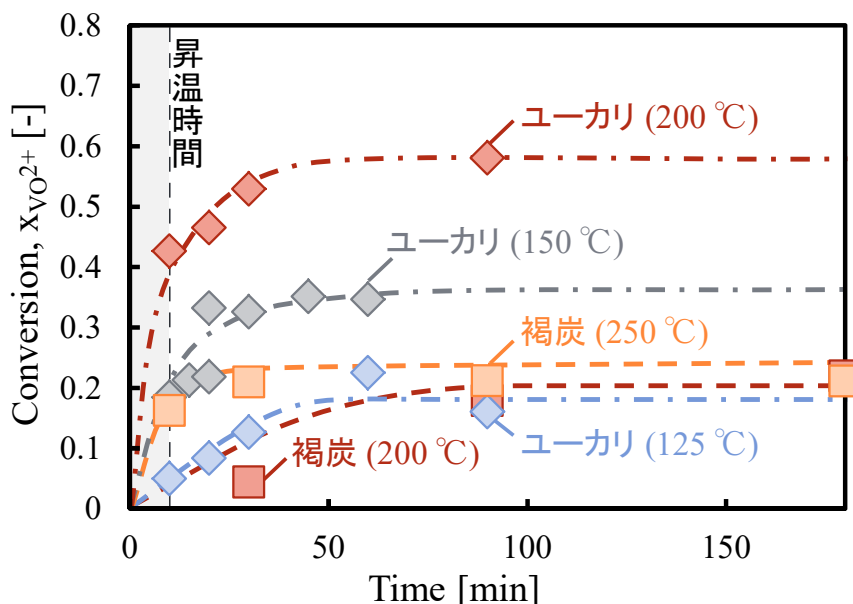


図 4 V(IV) 反応率 ($x_{\text{VO}^{2+}}$) の経時変化例

図 5 に実験前と反応時間 30 min における各温度での実験後の褐炭の IR スペクトルを示す。実験前後において各官能基のピークに変化は見られず、250 °C程度では褐炭炭の構造は変化しないことがわかった。250 °Cにおける反応時間 90 min での $x_{\text{VO}^{2+}}$ と、実験後の褐炭を分離、乾燥後、反応前と同じ液相濃度条件で実験を行ったときの $x_{\text{VO}^{2+}}$ を比較して図 6 に示す。両者は同程度の値となっており、褐炭の反応性は維持されている。これより褐炭を繰り返し用いることで褐炭の反応率を高められることがわかった。

V(III) (V^{3+}) 濃度の反応速度への影響を検討するため予め所定濃度の V(III) を添加して実験を行ったときの $x_{\text{VO}^{2+}}$ の経時変化を図 7 に示す。

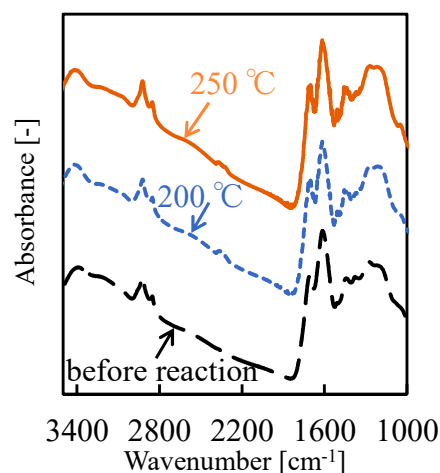


図 5 反応実験前後の褐炭の FT-IR スペクトル

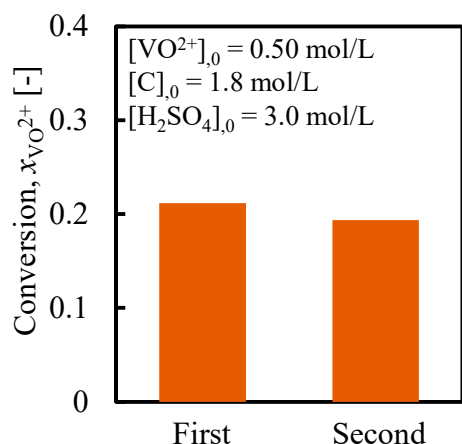


図 6 褐炭を繰り返し利用した際の $x_{VO^{2+}}$

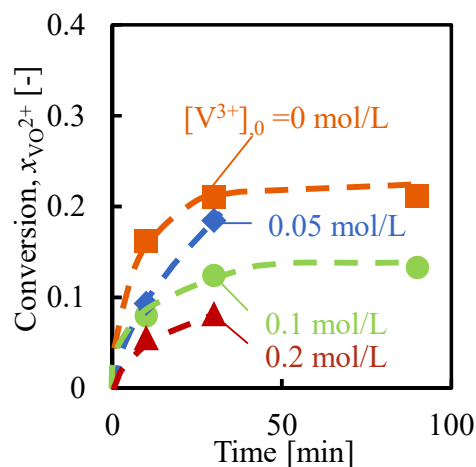


図 7 初期 V(III) (V^{3+}) 濃度の影響

V(III)の初期濃度が高いほど反応速度は低下している。これらの結果より、反応速度の低下は褐炭の不活性化によるものではなく、生成物 V(III)の褐炭への吸着による V(IV) の吸着阻害、化学平衡の制約のためであることが示唆された。

つぎに 250 °Cでの褐炭と V(IV)の酸化還元反応を例に速度解析を行った。不均一反応である液固反応の反応速度は固体表面積あたりの反応速度 ($r_{VO^{2+}_s}$) と固体の表面積の積で表される。まず、褐炭の表面積あたりの反応速度解析のため、褐炭過剰の条件下での液相の化学種濃度と反応速度の関係を検討した。図 8, 9 にそれぞれ示すように、

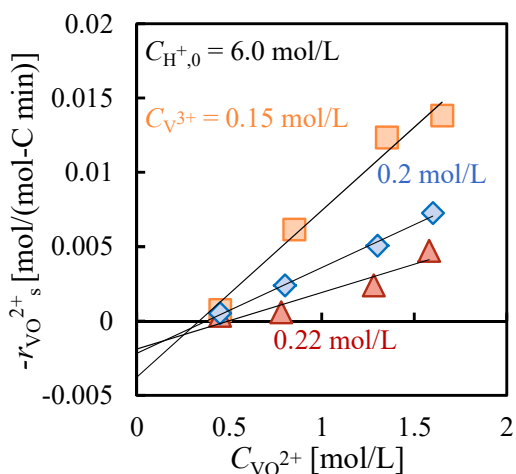


図 8 $-r_{VO^{2+}_s}$ vs. $C_{VO^{2+}}$

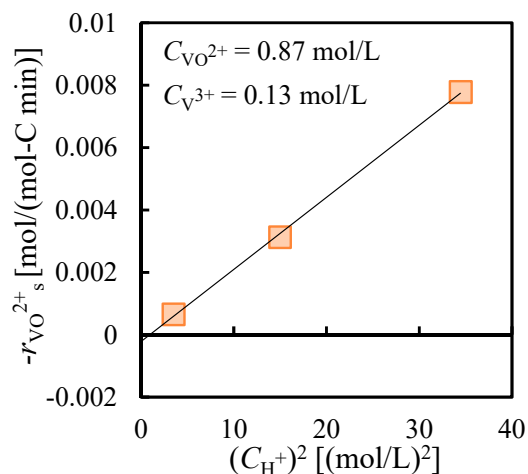


図 9 $-r_{VO^{2+}_s}$ vs. $C_{H^+}^2$

$r_{VO^{2+}_s}$ は V(III)濃度 ($C_{V^{3+}}$), H^+ 濃度 (C_{H^+}) が一定の条件下で V(IV)濃度 ($C_{VO^{2+}}$) に比例し, $C_{VO^{2+}}$, $C_{V^{3+}}$ が一定の条件下で C_{H^+} の 2 乗に比例した。正反応の速度が $C_{VO^{2+}}$ と C_{H^+} の 2 乗の積によって決まると仮定, すなわち $k C_{VO^{2+}} C_{H^+}^2$ と表せるとし, 図 8 の直線の傾きから反応速度定数 k を算出すると, k は $C_{V^{3+}}$ に依存した。これより V(IV), H^+ と生成物で

ある V(III) が競争的に吸着していると考え、 $r_{VO^{2+}_s}$ として Langmuir 型の速度式を仮定した。表面反応律速の場合、速度式は以下のように表せる。

$$-r_{VO^{2+}_s} = \frac{k_r(C_{VO^{2+}}C_{H^+}^2 - C_{V^{3+}}/K)}{(1 + K_{VO^{2+}}C_{VO^{2+}} + K_{H^+}C_{H^+} + K_{V^{3+}}C_{V^{3+}})^3} \quad (1)$$

k_r は反応速度定数、 $K_{VO^{2+}}$, $K_{V^{3+}}$, K_{H^+} はそれぞれ VO^{2+} , V^{3+} , H^+ の吸着平衡定数であり K は速度を決めている反応の化学平衡定数である。 $r_{VO^{2+}_s}$ と $C_{VO^{2+}}$, C_{H^+} の関係より $K_{V^{3+}} \gg K_{VO^{2+}}$, K_{H^+} とみなせ、(1) 式は以下のように近似できる。

$$-r_{VO^{2+}_s} = \frac{k_r(C_{VO^{2+}}C_{H^+}^2 - C_{V^{3+}}/K)}{(1 + K_{V^{3+}}C_{V^{3+}})^3} \quad (2)$$

図 8 の傾きを A , 切片を B とすると (2) 式を基に以下の (3), (4) 式が得られる。(3) 式の左辺を $C_{V^{3+}}$ に対してプロットすると良好な直線関係が得られ (図 10), 傾きと切片から k_r , $K_{V^{3+}}$ を決定した。得られた $K_{V^{3+}}$ を用いると B と $C_{V^{3+}}/(1 + K_{V^{3+}}C_{V^{3+}})^3$ の相関が

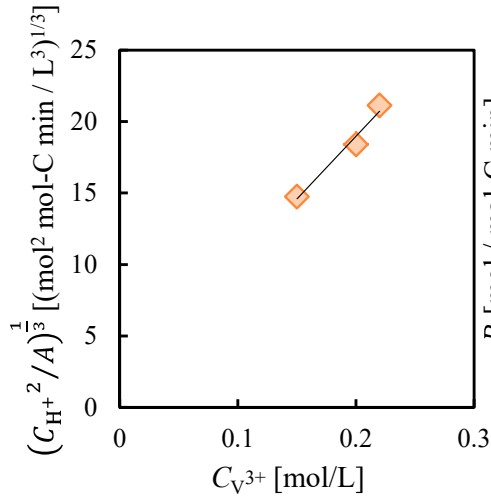


図 10 (3) 式の左辺 vs. $C_{V^{3+}}$

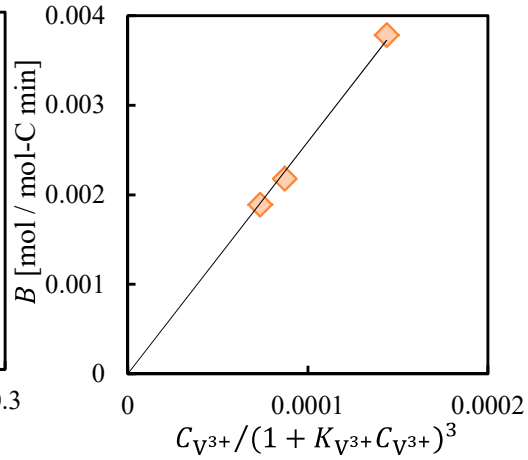


図 11 B vs. $C_{V^{3+}}/(1 + K_{V^{3+}}C_{V^{3+}})^3$

図 11 に示すように原点を通る直線になったことから、(2) 式の妥当性を示すことができ、直線の傾きと k_r より K が決まった。

$$\left(\frac{C_{H^+}^2}{A}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{K_{V^{3+}}}{k_r^{\frac{1}{3}}} C_{V^{3+}} + \frac{1}{k_r^{\frac{1}{3}}} \quad (3), \quad B = \frac{k_r}{K} \frac{C_{V^{3+}}}{(1 + K_{V^{3+}}C_{V^{3+}})^3} \quad (4)$$

液相の各化学種の濃度が変化しない条件での褐炭中の炭素の反応率の経時変化を反応前後の固体重量変化から測定し解析したところ、固体表面積の反応に伴う変化挙動は初期空隙率 $\varepsilon_0 = 0.15$ のグレインモデル³⁾によく一致した。以上より本液固酸化還元反応の速度式は(5)式のように決定した。図 12 は速度式を用いた計算値と実験値の比較を示したものであるが、比較的良好な一致が得られることがわかる。

$$-r_{V^{3+}} = \frac{k_r(C_{V^{3+}}C_{H^+}^2 - C_{V^{3+}}/K)}{(1 + K_{V^{3+}}C_{V^{3+}})^3} C_{C,0} \left(1 + \frac{1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} x_C\right) \left[\frac{\ln\{\varepsilon_0 + (1 - \varepsilon_0)x_C\}}{\ln \varepsilon_0} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (5)$$

$$k_r = 0.335 \text{ L}^3/(\text{mol}^2 \text{ mol} \cdot \text{C min})$$

$$K_{V^{3+}} = 60.9 \text{ L/mol}, K = 0.0129 \text{ L}^2/\text{mol}^2, \varepsilon_0 = 0.15$$

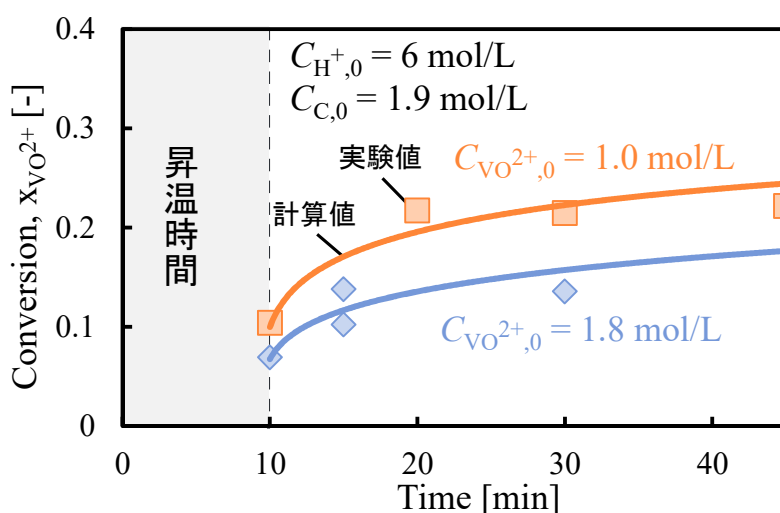


図 12 実験値と計算値の比較

決定した反応速度式より 100 MW の出力を得るための反応器体積を見積もったところ 800 m³程度となり、同程度の出力の火力発電のボイラー等と同等な実現可能な体積となることが示された。

4. 結言

バイオマスや褐炭により液相中の V(IV)を還元し、還元された V(IV)を酸化する際に電力を得る新規高効率発電法を提案した。提案法実現のために鍵となるバイオマス、褐炭と V(IV)の酸化還元反応について、反応挙動を調べたところ、250 °C以下でユーカリ、褐炭による V(IV)の V(III)への還元が確認され、ユーカリの場合 125 °Cという低温下においても反応が進行することが明らかとなった。また、反応速度論的検討から、この液固酸化還元反応は反応物の V(IV)、H⁺と生成物の V(III)の褐炭への吸着を考慮した速度式に従うこと、その反応界面積はグレインモデルに従って変化することが明らかになった。反応速度

が反応の進行とともに低下する原因は液相中の生成物である V(III) が褐炭に吸着し V(IV) の吸着を阻害するためであり，適切な V(IV)，V(III) の濃度で操作することで高い発電効率を得られる可能性が示された。

謝辞

本研究は，公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成を受けて行われたものである。ここに謝意を表す。

引用文献

- 1) 堤 敦司: 化学工学, 77 (3), 179-184 (2013)
- 2) Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants, Volume 1b, Rev 2b, DOE/NETL-2010/1397.
- 3) Szekely, J. and J. W. Evans: Chem. Eng. Sci., 26, 1901–1913 (1972)