

平成14年度

天然ガス改質船用
セラミックスエンジンの研究開発
報 告 書

平成15年3月

財団法人 シップ・アンド・オーシャン財団

ご あ い さ つ

本報告書は、競艇公益資金による日本財団の平成14年度助成事業として実施した「天然ガス改質船用セラミックエンジンの研究開発」事業の成果をとりまとめたものです。

人類の大きな課題である地球環境問題解決のためには、石油資源から排出される地球温暖化起因物質でもあるCO₂（二酸化炭素）やNO_x（窒素酸化物）、SO_x（硫黄酸化物）、PM（微粒子物質）等の生物に有害な物質の削減が喫緊の問題となっております。これらの問題を解決するための一方策として、地球埋蔵量が石油の数倍以上はあると言われている天然ガスの利用は、人類にとって石油に代替し得る可能性を秘めております。この考えを、海洋利用のほとんどを占める船舶や陸上における発電機等の第1次エネルギーの利用に対して具現化するため、エンジンシステムの技術開発によって天然ガスを電気エネルギーに高効率に変換し、CO₂やNO_x等の排出ガス等を飛躍的に低減するとともに、従来船舶のような大型エンジン採用による集中大型化から、複数のエンジンによる分散化を計り、新たな船舶の可能性を大きく開くことを目途とするものであります。このようなエンジンの開発は、ひいては、陸上においても、石油から天然ガスへの変換を促し、中国や発展途上国の経済発展に伴うエネルギー不足を補い、クリーンな地球とし得る可能性を有するものであります。

このような背景の中で、当財団では、平成10年度より日本財団からの補助金を受けて、天然ガスを原燃料とし、これに排気ガス中のCO₂を加え、触媒によってH₂（水素）とCO（一酸化炭素）を作り出して燃料の発熱量を約3割高めることができる画期的な船用天然ガスエンジンシステムの研究開発を開始いたしました。本研究開発では、このエンジンシステムの重要な要素技術である燃料改質触媒とCO₂吸着剤の研究開発から始め、昨年には本エンジンシステム技術の基盤となり、燃料改質のために必要な高温排気ガスを得られる遮熱単気筒エンジンを試作するまでに至っております。

平成14年度は、本エンジンシステムの実用化を進めるため、試作した遮熱単気筒エンジンの試験と改良を実施し、EGR（排気再循環）量や燃焼タイミングの適切な制御方法を得てほぼ目標のエンジン単体性能を達成することができました。また、排気ガスから熱エネルギーを得るための高効率でコンパクトな熱交換器の開発を行うとともに、メタンとCO₂による改質及びメタンと水による改質を組み合わせた新しい実用燃料改質装置の研究開発を行いました。さらに、排気ガスからCO₂を吸着する装置については、温度の違いによりCO₂の吸着と脱離をコントロールできる新しい物質を用いた装置の調査検討を行い、CO₂の吸着・脱離から燃料改質までを連続的に行うことのできる連続式改質装置の詳細を設計いたしました。

このように、実用化に必要な多くの貴重な新技術を開発し、さらに実現に近づいて来ましたが、今後は、これら新技術を集約してプロトタイプを製作し、従来エンジンに対して熱効率で約2倍、かつCO₂やNO_xの排出量を大幅に削減できる革新的なこのエンジンシステムの開発を進め、商品化へ発展させたいと願っております。

本研究開発は、神本武征 東海大学工学部動力機械工学科教授を委員長とする「天然ガス改質船用セラミックエンジンに関する研究開発委員会」各委員の方々の熱心なご審議とご指導、河村英男氏による本研究開発でのご尽力、並びに日本財団のご理解とご支援、その他関係各位の多大なるご尽力、ご協力によるものでありましてここに厚くお礼申し上げます。

平成15年3月

財団法人 シップ・アンド・オーシャン財団

天然ガス改質船用セラミックスエンジンの研究開発委員会名簿

(順不同、敬称略)

委員長	神本 武征	東海大学工学部 動力機械工学科 教授
委員	持田 勲	九州大学 機能物質科学研究所 教授
"	飯田 訓正	慶應義塾大学 理工学部 システムデザイン学科 教授
"	森吉 泰生	千葉大学工学部 電子機械工学科 助教授
"	河村 英男	フジセラテック(株) 代表取締役
旧委員	越後 亮三	芝浦工業大学 副学長
		工学部 機械工学科 教授
関係者	赤間 充	フジセラテック(株) エンジン開発 設計リーダー
"	舟越 浩	フジセラテック(株) エレクトロニクス開発 開発リーダー
"	今井 弘文	フジセラテック(株) 実験リーダー
"	加茂坂光伸	フジセラテック(株) エンジン開発 スタッフ
"	堀添 浩俊	三菱重工業(株) 横浜製作所 環境装置技術部 企画開発グループ 主席技師
"	鈴木 匠	三菱重工業(株) 技術本部 横浜研究所 環境装置研究推進室 主任
"	西澤 和樹	三菱重工業(株) 技術本部 横浜研究所 熱・化学研究室
"	伊藤 邦憲	三菱重工業(株) 横浜研究所 次世代製品企画スタッフ チームリーダー
"	宮野 弥明	三菱重工業(株) 原動機事業本部 産業エネルギー部 顧問
事務局	柴崎 治生	(財)シップ・アンド・オーシャン財団 常務理事
"	加藤 郷	(財)シップ・アンド・オーシャン財団 業務統括部長
"	福井 義人	(財)シップ・アンド・オーシャン財団 業務統括部長
"	瀬部 充一	(財)シップ・アンド・オーシャン財団 業務統括部 調査役
		兼 海洋政策研究所 首席研究員
"	三木憲次郎	(財)シップ・アンド・オーシャン財団 業務統括部 技術課 課長
"	酒井 英次	(財)シップ・アンド・オーシャン財団 業務統括部 技術課 係長
		兼 業務課 係長

目 次

1. 事業の目的	1
2. 事業の実施概要	1
2-1. 事業の概要	1
2-2. 委員会	3
3. 緒言	4
4. 天然ガス改質船用セラミックスエンジンの研究開発概要	5
5. エンジンの運転と性能評価	8
5-1. エンジン性能の評価結果	8
5-1-1. エンジン試験時に発生した諸問題の解決	8
5-1-2. 高負荷運転について	9
5-1-3. ノッキング性の評価	12
5-1-4. 熱発生率とシリンダー内圧力について	13
5-1-5. まとめ	14
5-2. 遮熱型天然ガス改質エンジンの試験(不具合と改良)	16
5-2-1. 不具合部分の改良について	16
5-2-2. エンジンを高負荷運転するための試験	16
5-2-3. 損傷状態の詳細	17
5-2-4. 観察結果のまとめ	19
5-3. EGR 系の改良について	19
5-3-1. EGR ダクトの改良と均一流量化	19
5-3-2. EGR 冷却装置	21
5-4. 副室燃料弁作動について	21
5-4-1. 燃料弁の駆動についての検討	21
5-4-2. エンジンでのソレノイド動作試験	22
5-5. エンジン振動と脈動について	23
5-5-1. エンジン振動について	23
5-5-2. エンジン吸気脈動	23
5-6. 副室制御弁の温度低減について	24
5-6-1. 副室制御弁の温度低減	24
5-7. CNG エンジンの始動性と EGR による吸気温度の上昇について	27
5-8. 天然ガス改質エンジンの制御系について	33
5-8-1. 目的	33
5-8-2. 燃料噴射弁の構造と原理	33
5-8-3. 燃料噴射量の制御方法	34
5-8-4. 燃料噴射弁の応答性についての確認結果	34
5-8-5. 考察	35

5-8-6. 対策	35
5-9. 圧縮自己着火燃焼の素反応数値計算	38
5-9-1. 目的	38
5-9-2. 初期吸気温度によるメタンの燃焼	38
5-9-3. EGR を行った時の筒内温度の抑制効果と燃焼速度の抑制効果	38
5-9-4. メタン燃料に H_2 を添加した場合の燃焼	39
5-9-5. メタンに CO を添加した場合の燃焼	40
5-9-6. 天然ガス改質エンジンでの着火と燃焼について	41
6. エンジンシステムの熱流検討と仕事量について	44
6-1. エンジンシステムの熱量と効率算定	44
6-2. 改質装置の構造検討について	49
6-3. 改質装置の改質率の検討について	50
6-4. 排気タービンの仕事量についての検討	50
6-5. 蒸気タービンの仕事量の計算について	53
6-6. 蒸気タービンに用いる熱交換器	53
6-7. エンジンシステムの熱効率の検討について	54
6-8. 燃料改質装置の熱流に関する詳細検討結果について	55
6-8-1. CO_2 吸着量について	55
6-8-2. CO_2 吸着器の容量について	56
6-9. 改質装置のエネルギーの流れ	57
6-10. 改質装置の熱交換性	60
6-11. 改質装置の触媒機能について	61
6-12. まとめ	61
7. 熱交換器の検討と試作実験	64
7-1. 目的	64
7-2. 検討と計算	64
7-2-1. 従来の方法	64
7-2-2. 今回の熱計算	64
7-2-3. 熱交換器の設計と計算について	65
7-2-4. 従来の方法を用いたガス間の熱移動の検討	71
7-2-5. 多孔質材を用いた伝熱機構の計算と従来方法の比較について	76
7-2-6. 水蒸気発生熱交換器の検討	78
7-3. 高効率熱交換器評価確認実験	79
7-3-1. 実験台と設備装置について	79
7-3-2. 高温ガス作成装置の図面検討について	80
7-4. 高効率多孔質金属型熱交換器の評価確認試験結果について	85
7-4-1. 概要	85
7-4-2. 試作熱交換器の評価試験	85
7-4-3. 試作熱交換器の評価試験方法について	88

7-4-4. 試作熱交換器の評価試験結果	89
7-4-5. 考察	91
7-4-6. 今後の進め方	92
8. 改質装置の試作実験	93
8-1. 改質反応温度依存性評価	93
8-1-1. 改質触媒試作検討	93
8-1-2. 初期活性評価試験(触媒スクリーニング)	101
8-1-3. S V 及び温度依存性評価試験	105
8-1-4. CO ₂ 改質触媒炭素析出抑制検討	109
8-1-5. 触媒エージング試験	111
8-1-6. CO ₂ 改質触媒再生試験	112
8-1-7. まとめ	116
8-2. 複合プロトタイプの試作評価	117
8-2-1. 複合プロトタイプの試作	117
8-2-2. 複合プロトタイプの評価方法	119
8-2-3. 複合プロトタイプの試運転	122
8-2-4. まとめ	122
9. CO ₂ の吸着、離脱装置の検討と実験	124
9-1. 目的	124
9-2. 吸着、離脱剤の選定	124
9-2-1. ジルコニウム酸リチウム(Li ₂ ZrO ₃)の吸着性について	125
9-2-2. リチウムシリケート(Li ₄ SiO ₄)の吸着性について	126
9-2-3. 水酸化カルシウム(Ca(OH) ₂)、炭酸カルシウム(CaCO ₃)の吸着性について	127
9-2-4. まとめ	127
9-2-5. 二酸化炭素吸収剤の入手性に関して	129
9-3. CO ₂ の吸着、離脱反応について	130
9-3-1. 経緯	130
9-3-2. 粉体製造と実験結果	131
9-3-3. 検討結果	136
9-3-4. 今後の進め方	138
10. まとめ	139
10-1. 遮熱型エンジンの試験と性能	139
10-2. エンジンの熱流検討と設計検討	139
10-3. 熱交換器の検討と実験評価	139
10-4. 燃料改質装置	139
10-5. CO ₂ 吸着、離脱装置	140
11. 結言	141

1. 事業の目的

今日、二酸化炭素等による地球温暖化の防止及び窒素酸化物等による大気汚染の防止は人類にとって大きな課題となっている。この課題に対する有望な方策の一つとして、排気ガスエネルギーを用いて天然ガスを改質し、発熱エネルギーの大きい水素と一酸化炭素を得、これを燃料とするエンジンの開発が挙げられており、この燃料を予混合圧縮着火させるエンジンシステムは画期的なクリーンエンジンとして大きな期待が寄せられている。

(財)シップ・アンド・オーシャン財団では日本財団からの補助金を受け、平成 10 年度から 11 年度にかけて、天然ガスを燃料とする超低燃費かつ窒素酸化物等を大幅に削減できる船用天然ガスエンジンの実現を目標とした改質技術に関する研究開発を実施し、天然ガスと排気ガス中の二酸化炭素を触媒中で反応させ、排気熱を吸収することにより発熱量の高い水素と一酸化炭素を効率よく供給する技術の開発を行った。また、平成 12 年度から 13 年度にかけては、高い熱効率を得るための排気エネルギー回収システム及び窒素酸化物の排出が少ない燃焼方式の研究、及び改質ガスを燃料として確実に燃焼させる第 1 次セラミックス遮熱単気筒エンジンの製作を行うこととし、その試作を実施した。

平成 14 年度ではこれまでの成果を基にし、それぞれの構成要素が統合されたエンジン全体システムにおける水素と一酸化炭素混合燃料の最適な燃焼方式を得るシステムの開発及びこれを燃焼させた場合に熱効率の高い燃焼室を持つ単気筒遮熱エンジンの試作・評価・研究開発を行い、本エンジンシステムの優位性を実証すると共に、天然ガス燃料の実用改質装置とエネルギー回収装置である熱交換器の開発を行い、総合的熱利用を展開する多気筒エンジン開発の目処を得ることとし、本エンジンシステムの研究開発を通じて地球環境問題の解決に貢献するとともに造船技術、関連技術の向上及び我が国造船業の発展に寄与することを目的として実施した。

2. 事業の実施概要

2.1 事業の概要

平成 10 年度から 13 年度にかけて得られた天然ガス改質システムに関する研究成果に基づき、実用性のある天然ガス改質システムの開発、排気エネルギー回収システム、エンジンシステムの研究を継続実施し、超低燃費エンジンシステム実現の見通しを明らかにした。また、熱効率の大幅な向上のためには廃棄される熱エネルギーの再利用が必要であるため、排気ガスやオイル等の熱を高い効率で回収できる多孔質金属型熱交換器の試作を行った。

一方、改質ガスである水素と一酸化炭素の合成燃料では混合気濃度の可燃範囲が広く、燃焼速度も極めて早い気体燃料であるため、圧縮比が高いディーゼルエンジン用の燃料として用いる場合は、過早着火やノッキング等の異常燃焼が生じ、燃焼制御が難しいと言われている。本研究開発では予混合と噴射燃料の燃焼を組み合わせ、空気の酸素濃度を制御し、改質ガスを速やかに確実に燃焼させると共に、窒素酸化物の生成を抑制する研究を行った。

さらに、極めて高い熱効率の実現には、改質率の高い天然ガス改質装置の実現が必須であるが、実用装置の製作ではエンジンの特性、条件に合わせた極めて複雑な機能を簡単なシステムにまとめる必要があり、例えば、排気ガス温度、排気ガス中の二酸化炭素濃度等の差により触媒の種類、活性度が大幅に変化するので、その条件に合致したシステム作りを実施した。

実施した研究開発項目は以下のとおりである。

(1) 排気エネルギー回収システムの開発、研究

1) 高効率で容積が小さい熱交換器の評価及び改良設計・試作・評価

- a 作動流体が異なる熱交換器構造の計算と設計
- b 多孔質材と平板を接合した効果的熱流構造の決定
- c 輻射熱を併用した高い熱通過率を持つ熱交換器構造の設計・試作・評価
- d 放熱量を低減させた魔法瓶構造を持つ熱交換器の設計

(2) エネルギー回収、燃料改質システムを含んだエンジンシステムの効率評価

シミュレーション計算により、高効率熱交換器、多段触媒層を持つ高改質率燃料改質装置、高効率タービン、蒸気タービン等からなる排気エネルギー回収システムを取り付けたエンジンシステムの熱効率改善の算定

(3) 改質ガスを燃料として高熱効率で窒素酸化物の排出が少ない燃焼方式の研究

1) 一次試作エンジンの燃焼改良試験

- a 天然ガス燃料による一次試作遮熱エンジンの運転と不具合部品の改良
- b 天然ガスを燃料として H C C I (Heat Insulated Single Cylinder : 予混合圧縮着火方式) エンジンの高熱効率を実現する試験
- c 基準改質ガスを用いた燃焼の実験
- d E G R (Exhaust Gas Recirculation : 排気再循環) により吸入空気中の酸素濃度を変え、改質燃料の生成を制御する装置の開発

2) 天然ガス改質燃料を用いた改良エンジンの設計検討、試作・評価

- a 主・副室への燃料供給電子制御装置の開発
- b E G R 率、燃料供給量を制御する電子制御装置の開発
- c 部分負荷時の性能の評価 (改質燃料とメタンの混合)

(4) 実用燃料改質装置の開発

1) 複数の機能を集約した実用装置の設計検討、試作・評価

- a 複数機能を集約した実用燃料改質装置の評価
- b C O₂ 吸収、離脱装置の設計・評価
- c C O₂ 吸収、離脱化学反応で行わせる装置の設計、試作、評価
- d H₂O を加えた改質装置の設計・試作・評価
- e C O₂ 及び H₂O の複合多段触媒による改質装置の設計、検討

2.2 委員会

下記のとおり委員会を開催した。

	開催日時・場所	主な検討・決定事項
第1回	平成14年6月14日 東京都港区虎ノ門1-15-16 海洋船舶ビル (財)シップ・アント・オーシャン財団10階会議室	・委員長の選任 ・平成14年度事業計画書及び 事業実施計画書(案)の審議
第2回	平成14年10月7日 東京都港区虎ノ門1-15-16 海洋船舶ビル (財)シップ・アント・オーシャン財団10階会議室	・平成14年度事業の進捗状況及び 今後の予定についての報告
第3回	平成14年12月6日 神奈川県伊勢原市西橋本3-9-3 (株)鈴吉製作所 3階会議室	・平成14年度事業の進捗状況及び 今後の予定についての報告 ・試作エンジン、試作改質・熱交換 用多孔質材、試験装置等の視察
第4回	平成15年2月25日 東京都港区虎ノ門 海洋船舶ビル (財)シップ・アント・オーシャン財団10階会議室	・経過報告 ・平成14年度報告書案について

3. 緒 言

近年燃料電池の開発が盛んで自動車用、発電用に大きな期待がかけられているが、燃料電池の実質的熱効率は未だ 35%程でこの燃費を改善するため反応温度の高い固体酸化物形燃料電池にガスタービン、蒸気タービンを組み合わせたハイブリッドシステムにより 60%の熱効率を目指している。しかし、セラミックス製発電膜を多量に要し、構造が複雑、大型、などの要因を含め試算するとそのコストは極めて高額で通常エンジンの 100 倍以上、大きさは 50 倍以上になり、その現実性が疑問視されている。

一方、エンジン技術の改善では、低エミッション、高効率化を目指すため、ディーゼルエンジンが有力であるとの考えから液体燃料の高圧圧縮化が進展し、パティキュレート、窒素酸化物の抑制に成功したが、燃料の高圧化によって超微粒化した微粒浮遊物が極めて健康に悪い影響を及ぼすとの医学的問題提起が出され、十分な解決に至っていない。

石油燃料からの脱却として天然ガスが有力との考えが広がり、CNG（圧縮天然ガス）を用いたエンジンを搭載した自動車、船舶が現れ始めた。天然ガスはその主成分がメタンなので発熱量が高い割に二酸化炭素の排出が少ない。このガス燃料をガソリンエンジンのように予混合燃料化し、燃焼させると窒素酸化物が殆ど排出されず、クリーンな排気ガスとなる。しかし、熱効率は 30%程度と悪く、二酸化炭素の削減に寄与しない。

こうした中で天然ガスを用い、圧縮比が大きく、燃費の良いディ－ゼルエンジンで予混合気を作り燃焼させ、熱効率を大きくし、排気ガスをクリーンにする技術開発が行われている。また、エンジンの熱効率を改善する方法として大気中に廃棄される排気ガスエネルギーを再利用する方法が多く試みられているがその方法はターボチャージャー、スチームタービンが主なものであった。

そのような中でエンジンの燃焼室を遮熱し、冷却水への放熱量を排気ガス側に移動させ、その熱を用いて、燃料を改質し、燃料の熱発生量を 20～25%増加させ、燃費と出力を上昇させ、更に排気タービン、蒸気タービンを用い排気ガスの熱量から動力を取り出し、燃費の大幅向上を図れる「天然ガス改質船用セラミックスエンジンの研究開発」事業が始められた。

このエンジンでは燃料に排気ガス中の二酸化炭素を加えて改質を行わせる新しい方法を試みており、この技術はアメリカのエネルギー省（DOE）が今後の極めて有力な技術であるとして注目しているが、未だ、日の浅い技術であるためその実用化には未だ多くのイノベーションが必要となっている。

こうした多くの未踏技術を含んだ「天然ガス改質船用セラミックスエンジンの研究開発」に対し、本年は産学協同事業としてプロジェクトの促進を図り、世界が競っている予混合圧縮着火ディーゼル、高効率コンパクト熱交換器等の研究を行い、成果を上げるとともに、燃料改質装置、二酸化炭素吸着、脱離、の研究開発では、極めて難しい技術開発に取り組み、問題点を摘出した。

燃費、環境の問題は人類にとって、益々重要な課題になっている状況の中で本事業は、極めて難しいが期待の大きい技術開発であることには変わらない。更にこの技術の完成を

期す為に多くのイノベーションの創生を行う努力の継続が必要であると考えている。

4. 天然ガス改質船用セラミックエンジンの研究開発概要

陸用、船用を問わず、現在、エンジンに要求される特性は低燃費、低エミッションである。また、燃料では石油、原子力に代わって天然ガスを燃料とした燃料電池、エンジンが多く研究されるようになった。燃料電池はその効率の向上と共に装置の巨大化、設備費用が高い事が問題であり、当分の間主要動力源になり得ないと考えられる。

(財)シップ・アンド・オーシャン財団では通常のエンジンでは燃費のドラスチックな改善が困難であるとの見通しから廃棄熱である排気ガスのエネルギーを用いて燃料を改質させ、燃料の発熱量を増加させる方法が燃費改善に最も有力であると判断し、本エンジンの開発に着手した。

本技術の開発では通常のエンジンで冷却水、排気ガスに分散される熱量を極力排気ガス側に集めるため、エンジンの燃焼室を遮熱構造とした。遮熱構造を持つエンジンに着火点の高い天然ガスを燃料とし、正常なディーゼル燃焼をさせることは極めて困難であるが平成 12～13 年度には独特の構造を持つ副燃焼室式エンジンを(株)アベックス、フジセラテック(株)の協力を得て試作した。

天然ガスを燃料とするエンジンでは空気と燃料を予め混合させ、火花点火などによって燃焼させる方法、20MPa 以上に圧縮した天然ガスを圧縮空気中に噴射させる、などがある。前者は圧縮比を大きくできないので燃費が悪く、後者は燃料と空気の混合が悪いので窒素酸化物が多量に排出され、燃料の圧縮に多くの仕事を要する。そこで圧縮比を大きくし、予混合燃料を用い、着火燃料を低圧で供給する副燃焼室方式を採用することとし、その試作エンジンの試験を開始した。平成 14 年度はフジセラテック(株)、三菱重工(株)、九州大学、慶応大学の産学協同事業として、研究開発を分担した。

先ずエンジン研究では、天然ガスの着火点が 1100K と高く、起動時の着火が困難だったので、吸気ヒーターとコンプレッサーを用い吸気温度を上昇させた。着火が始まり徐々に燃焼室壁温が上昇すると天然ガスの特徴としてノッキングが発生した。このノッキングを抑制し、十分な性能を発揮させるためには燃焼速度を抑制させる必要があった。EGR は燃焼ガス中に含まれる CO_2 、 N_2 が、酸素濃度を希釈させ、燃焼速度を抑制させる効果があるので徐々に EGR 量を増加させたところ、30% 以上の EGR で熱発生率が抑制され、ノッキングを抑える事が出来た。

試作した単気筒エンジンは NA エンジン (Natural Aspiration : 自然吸気式) なので、EGR 量を増加させると空気量が減少し、負荷が上昇しない。そこで、別置きのコンプレッサーエンジンを用いてターボチャージャーを駆動し、EGR と空気、燃料の混合ガスを十分に供給できる装置を作製し、試験を続けた。その結果、平均有効圧 1.53MPa となり、6 気筒エンジン換算で熱効率 37% が得られた。また、排気温度は吸気温度 403K とした時、1070K (800℃) であり、目標値 1170K に対し、やや低かった。これは副燃焼室の外壁温度を 350℃ に抑制するためオイル冷却を行い、熱が奪われたためと考えられる。

一方、天然ガス、 CO 、 H_2 を添加した燃料、EGR を用いたエンジンの燃焼速度につ

いてシミュレーション計算により算出し、その結果、EGRの燃焼抑制、 H_2 の燃焼促進、COの燃焼抑制、などの効果について明らかにした。

エンジンシステムの全体効率を評価するために全体の熱流計算、改質装置の熱流計算を実施した。計算ではエンジン性能については熱効率、排気損、冷却損等を従来の遮熱エンジンの実績、遮熱構造から推算し、排気ガス温度を求めたところ 980 となった。この排気ガスエネルギーから燃料改質、排気タービン、蒸気タービンを用いて多くのエネルギーを回収させるため、エンジン直後に排気タービン、又は改質装置を置く場合、その妥当性を検討した。その結果、改質装置を上流に置く場合、ターボチャージャー用高圧力が装置に負荷され、構造上成立し難い、又、触媒反応が高圧下では活性化し難いことが判り、触媒装置を下流に置く方が適切であると判断した。しかし、この場合、改質装置入り口の温度が 750 度まで低下するのでこの温度で十分な改質量が得られるかが今後の課題である。

燃料改質が終わった後、排気ガスエネルギーを動力に変換させるには蒸気エネルギーを作る以外に無いので、熱交換器を用いて 1MPa の乾き蒸気を作製することとし、熱計算を実施したところ、潤滑油の熱を利用しないと目標に達しない事が判った。

エンジンの冷却損とフリクションが潤滑油に熱を与え、その熱により湿り蒸気を作製し、排気ガスとの熱交換により乾き蒸気を作製し、蒸気タービンを駆動させた時、回収できる動力は 15KW と小さい。この装置には大量の冷却水により、蒸気を液体に変える復水器が必要である。この装置が十分な機能を発揮した場合、このシステムの総合効率は 57.5% となった。

この燃料改質装置、蒸気作製装置には高効率熱交換器の開発が必須である。排気ガスの熱を有効に伝達し、燃料改質に必要な熱を十分に供給すること、高温度の蒸気を多量に作ること、等が効率良く行われる必要がある。そのため、熱交換器の伝熱機構を計算により求め、熱伝達面で気体の熱伝達の小ささを受け、放熱面積を大きくすることにより補填し、伝熱経路の熱流抵抗を最小にする構造が最適と考え、金属多孔質材を隔壁を挟んで両側に溶着させた構造を持つ熱交換器を作製した。この熱交換器を排気ガスと水を用いてその熱交換器の熱通過率を測定したところ、高効率コンパクト熱交換器の基準値である $200\text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ を上回る $211\text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ を得て、目標値をほぼ達成できた。

次いで改質装置の熱流について計算した。改質装置は高温排気ガスが流れる通路と触媒改質層が隔壁で仕切られ、両面には金属多孔質材が溶着され、熱交換される。排気ガスの熱エネルギーはタービンの出口で 750 、775 K であり、この熱量が CO_2 改質装置に流入し、触媒作用により吸熱反応し、50%の燃料を改質し、次いで H_2O 改質器に流入する。 H_2O 改質装置では排気ガスの温度が 480 に低下しているが改質率は 65%程度見込めるので総合改質率は 82.5%となった。

改質装置では 10 種類の改質触媒、その温度と SV 値（通過面積×流速/触媒体積）を変えて、 CO_2 、 H_2O について調査した。試験は $\phi 20 \times 10\text{ mm}$ の試験片に触媒を担持し、試験片を加熱後、 CH_4 と CO_2 、 H_2O を流入させ、メタン変換率を測定した。その結果、 CO_2 改質では Ni、Ru、 CeO_2 、MgO をそれぞれ 1,3,10,3wt% 含んだ触媒が最適で、700 、 $CO_2 : CH_4 = 70 : 30$ 、での CH_4 の改質率は SV 値 5000 h^{-1} で 58%であった。

また、 H_2O の改質では Ru、 CeO_2 、MgO をそれぞれ 5,10,3wt% 含んだ触媒を用

いて試験した所、600℃, $\text{H}_2\text{O} : \text{C H}_4 = 85 : 15$ 、 S V 値 5000 h^{-1} の条件で 55% の改質率を得た。何れもその温度における平衡値には達しなかったが、 S V 値を下げ、平衡点に達成させる事により目標値に達成できると推算した。

改質装置では改質に必要な CO_2 と水蒸気の供給が必要なので CO_2 吸着、脱離装置について検討した。 CO_2 吸着、脱離装置では高温排ガスが通過する金属多孔質通路と吸着材が金属多孔質材に付着した吸着層が隔壁を挟んで配置され、吸着と CO_2 脱離を分離するため、二槽設けた。先ず、改質装置出口から出た排気ガス（温度 350℃）が CO_2 吸着装置の一方に流入し、吸着する。吸着の終わった排気ガスは外部に放出され、 CO_2 吸着器には CO_2 のみが残る。ジルコニウム酸リチウム等に吸着された CO_2 は、隔壁を挟んで配置した受熱側に高温排気ガスを流し、脱離させる。 CO_2 の脱離は吸着層の温度が 700℃ 以上にて容易に脱離する。以上の検討を踏まえてジルコニウム酸リチウムの粉末を作製し、変化する温度場で CO_2 ガスを流し、熱重量測定により、 CO_2 の吸着、脱離を調査した。その結果、550℃ で吸着が始まり、700℃ で脱離し、吸着率は目標値 10% に対し、3% 程度であった。効率向上のためには吸着材であるジルコニウム酸リチウムの粉体構造を表面積が大きく、多孔質構造とし、 K_2CO_3 を添加し、収率を向上させる工夫が必要である。

以上を纏めると、次のようになる。

- 1) 遮熱型セラミックス船用エンジンの開発では予混合圧縮着火ディーゼルエンジンとして平均有効圧 1.53 MPa 、6 気筒に換算した熱効率が 37%、排気ガス温度 1070 K となり、ほぼ目標を達成した。
- 2) エンジンの熱流検討を詳細に実施した結果、エンジンの排気ガス温度を 1170 K とする必要がある、燃料改質器入り口の排気ガス温度 1023 K とした時、改質率 80% を達成できるので、エンジンシステムの総合熱効率はこの時 57.5% と算出された。
- 3) 熱交換器の検討と試作、実験、評価では隔壁となる耐熱金属板に同材質の金属多孔質体を特殊な方法で溶着させ、熱交換器を試作し、水と排気ガスを用いて熱交換試験を実施したところコンパクト熱交換器の熱通過率基準値を上回る $211 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ を得、目標値を達成した。
- 4) 燃料改質装置の開発ではメタンと CO_2 、 H_2O の改質を行うため、各種触媒の開発を実施し、改質とコーキングが少ないそれぞれの触媒を見出し、改質率の目標値 80% を達成出来る見通しを得た。
- 5) CO_2 の吸着、脱離装置ではジルコニウム酸リチウムを用い、その結晶粒子を大きくし、吸着、脱離性を評価したが十分な結果が得られなかった。 CO_2 吸着に対しては更に研究する必要がある。

5. エンジンの運転と性能評価

現在、高出力、低エミッションディーゼルエンジンの研究が世界各国で行われ、その有力な方法として予混合圧縮着火ディーゼルとエンジンが提案されている。このエンジンでは、吸気管から空気と燃料の混合気を供給し、圧縮着火させるものであるが圧縮比の大きいディーゼル燃焼にとって、過早着火、部分負荷での超希薄燃焼の問題等があり、その実現が困難とされている。

本プロジェクトでは副燃焼室を設け、主・副室内に制御バルブを置き、その制御バルブを圧縮上死点付近で開弁させ、点火エネルギーとする方式を用いた。一方、主燃料は吸気管より空気と共に導入させ、天然ガスの早い燃焼を制御させる為に EGR を多量に行う事とした。

上記コンセプトに基づいて、エンジン開発を進めた。

5-1. エンジン性能の評価結果

5-1-1. エンジン試験時に発生した諸問題の解決

現在、ディーゼルエンジンの燃焼では圧縮比が大きいために熱効率が良い特性を生かしつつ、混合気を均一予混合気とする研究が進んでいる。この予混合圧縮着火 (HCCI) 燃焼については CNG 燃料を用い、かつ遮熱エンジンで燃焼させるための試験を実施した。

この燃焼の実現のために必要な技術検討項目を以下に纏めた。

- (1) 部分負荷での均一混合気は余りにも希薄に成り過ぎ完全燃焼が困難である。
- (2) 負荷が大きくなるとノッキングが起こり、機関に損傷が発生する。
- (3) 着火のタイミング、手段を選ぶ事が難しい。
- (4) 遮熱エンジンでは燃焼室の壁面温度が高く、着火し易くなり、ノッキングが発生しやすい。
- (5) 部分負荷時に未燃 HC の排出が多くなる。
- (6) CNG は着火温度が高く、始動方法が困難である。

以上の問題点に対し、次の対策を実施した。

- (1) 副燃焼室を設け、副室と主室間には開閉バルブを置き、上死点付近でそのバルブを開放する。副室には全負荷相当燃料の 15% 程を吸入工程に投入し、バルブの開閉と共に進入した圧縮空気により着火させる。(図 5-1 参照)
- (2) 負荷の増大と共に EGR の量を増加させて混合気中の酸素濃度を希薄にし、燃焼速度を低下させる。
- (3) 着火は圧縮着火とし、着火に必要な火炎の伝播をスムーズにするために、副室に濃混合気を置き、ここに圧縮した高温空気を流入させて着火させる。副室の開弁タイミングを B T D C 15 度にセットすれば着実に着火させる事が出来る。
- (4) 遮熱エンジンでは壁温が 600 以上になるので吸入空気の温度を 130 以下とするために EGR ガスを熱交換器により、冷却させる。
- (5) 部分負荷時の未燃の HC を完全に燃焼させるためには燃焼室内のガス温度を一旦 1100 K 以上にする必要があるので部分負荷時には EGR ガスの温度を下げずに使用する。更に温度を上昇させるために吸気加熱ヒーターを用いた。
- (6) 初期のエンジンの始動には吸入空気温度を上昇させる必要があるので多孔質金属を用いたヒーターを作製し、吸気温度の加熱をした。

以上の対策により、エンジンテストが行われた。

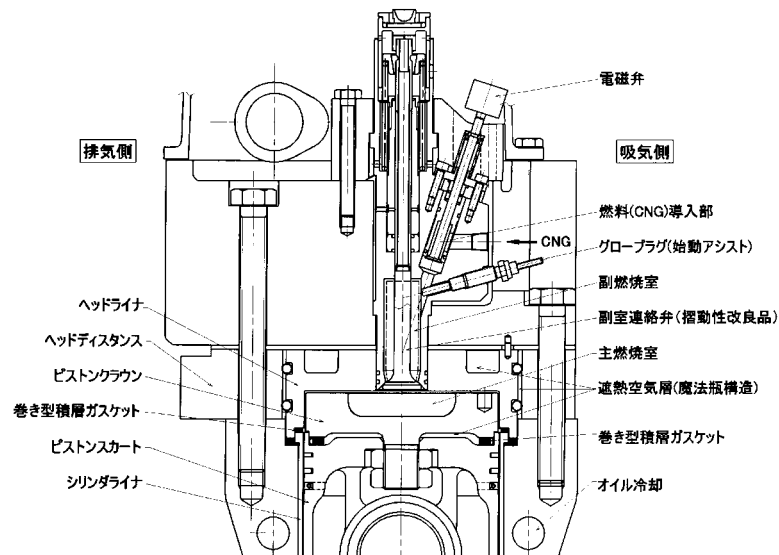


図5 - 1 エンジンの内部構造

5-1-2. 高負荷運転について

エンジン試験の初期にはNA方式でエンジンの試験が行われたがこのエンジンは負荷の増大と共にEGR量を増さないとノッキングが発生するのでEGRを実施した。EGRを実施すると吸気中の酸素が不足するので全負荷相当の7割しか燃料を投入出来ない。そこで過給をする事にしたが2シリンダー用の過給機が存在しないので別置きのエンジンコンプレッサーを用いてターボチャージャーを回すと同時にコンプレッサー空気をターボチャージャーに送り、ブースト圧を上昇させて試験した。図5-2にはコンプレッサーとエンジンの配置状況を示す。以上のように試験条件が整ったので試験を開始した。

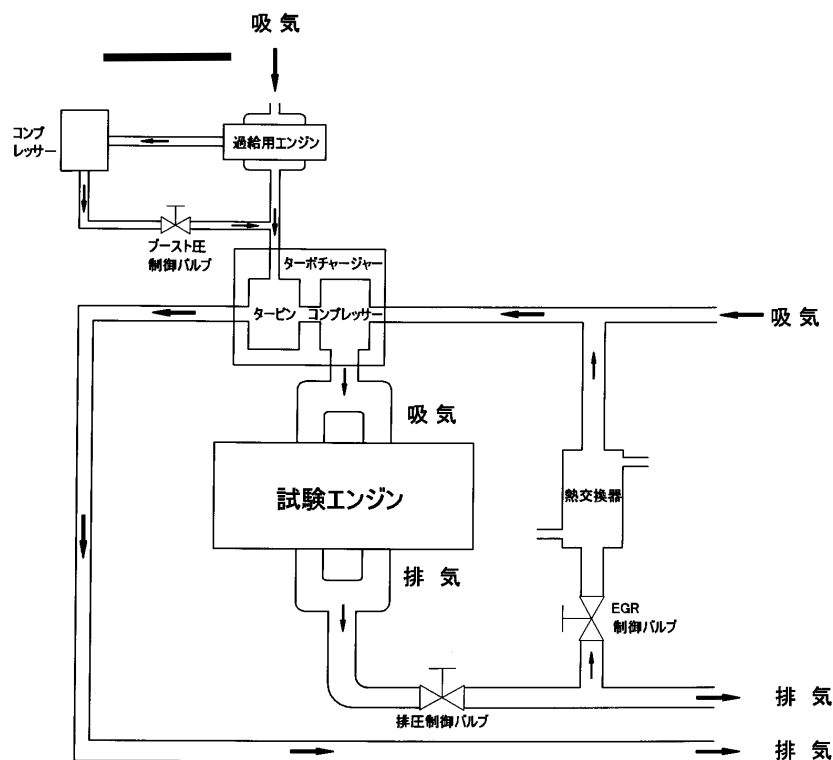


図5 - 2 過給用エンジンを付加した時のエンジン配管図

図 5-3 にはエンジン負荷を変化させた時、最大の筒内圧力排気ガス温度を示した。全負荷状態で 12MPa になり、1/4 負荷では 7.0MPa になる。この時、副室への燃料流量は 1/4 負荷で 100%、4/4 負荷では 17%である。この副室燃料流量を増すとノッキングが極めて発生しやすくなる。全負荷時の EGR 率は 18%である。排気ガス温度は目標値 900 に対し、800 であった。

次にブースト圧力を徐々に上昇させた。エンジンに吸入される空気量に見合って燃料を増加させる事が出来るのでブースト圧力と燃料を増加させる事で、吸気ガス量が増加し、シリンダー内の最高圧力、平均有効圧力が増加する。図 5-4 にはブースト圧力を上昇させた場合、上昇するピークシリンダー圧力を示した。ブースト圧力を 0.1MPa に増加させると吸入空気は約 2 倍に増加し、シリンダー内の最高圧力は約 12MPa に上昇した。

エンジンの緒言

項 目	単 位	詳 細 内 容
燃 焼 室 形 式		制御弁付副室式
径×行程	mm	132.9×145
総行程容積	CC	2011 (1 シリンダー)
最大出力/回転数	KW/RPM	26KW/1500RPM (1 シリンダー)
圧縮比		16
燃料供給時期(吸気)	クランク角	ATDC 60～130 度
副室制御弁開弁時期	クランク角	BTDC 30 度～排気 BTDC 40 度
過給機の有無		無し
機関寸法	mm	全長 1390*全幅 790*全高 1250
吸気弁開弁時期	クランク角	上死点前 15 度
吸気弁閉弁時期	クランク角	下死点後 40 度
排気弁開弁時期	クランク角	下死点前 35 度
排気弁閉弁時期	クランク角	上死点後 15 度
使用燃料		天然ガス
予混合燃料割合	%	90～80%
主燃料供給方式		吸気管導入方式(0.2～0.3MPa)
副燃料供給方式		副室導入方式(0.5～0.7MPa)
副室容積比	%	15

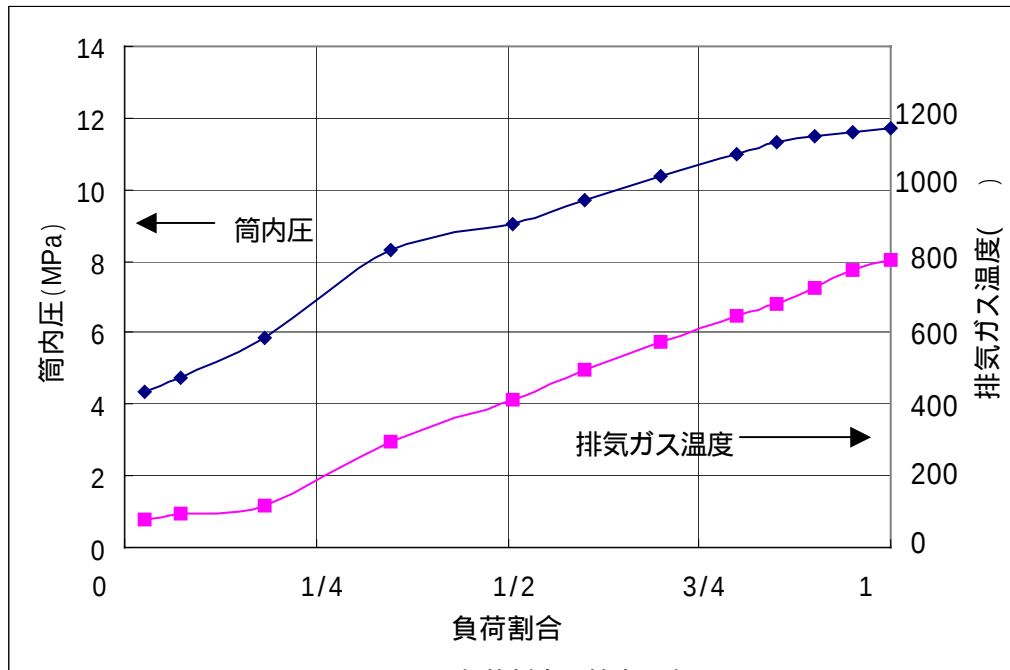


図 5 - 3 負荷割合と筒内圧力

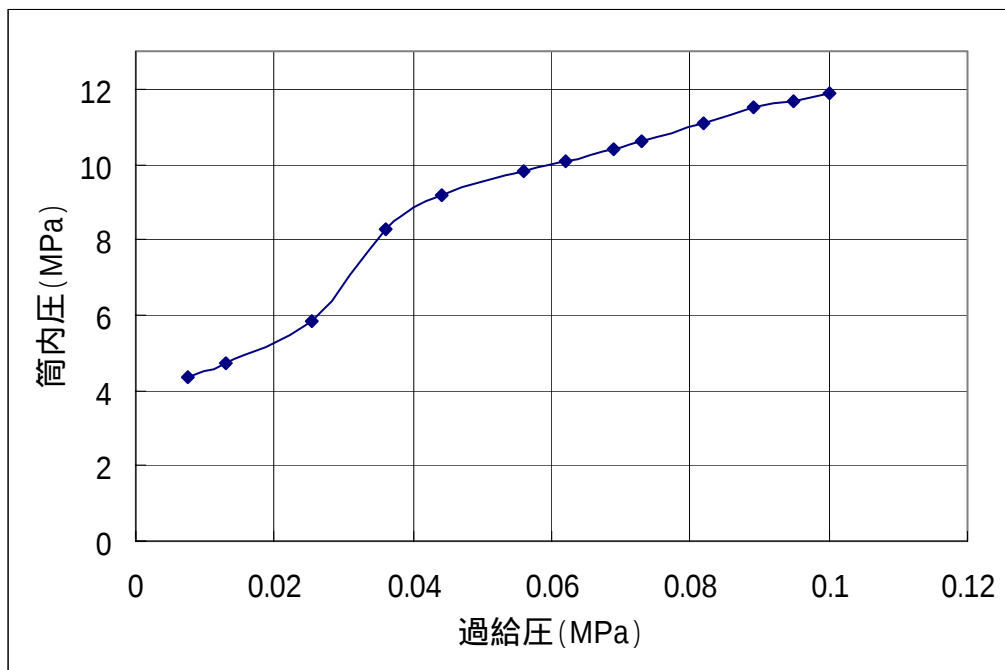


図 5 - 4 ブースト圧力と筒内圧力

以上より、エンジンの高負荷運転が出来る事を確かめたが、このCNGエンジンの運転ではEGRを減少させるとノッキングが発生して負荷が減少し、吸気温度が低下するとミスファイヤーが発生するのでこの現象を取り込んだエンジンの制御装置を作製した。

5-1-3. ノッキング性の評価

遮熱エンジンでは燃焼室の壁温が上昇するので高負荷条件では絶えずノッキング発生可能性がある。ノッキングを抑制するためにはEGRを実施して、酸素濃度を小さくし、CO₂を加え、燃料の燃焼抑制効果を発揮させる必要がある。図5-5にはエンジン負荷に対するノッキングの発生状況を調査した結果を示す。

ブースト圧力を増加させ、吸入空気量を変化させてEGRを実施し、徐々にEGR量を減少させ、ノッキングを発生させた条件でエンジン運転を中止させる事により、ノッキング限界を調査した。

試験条件は燃料を200cc/cycl・1気筒とし、ブースト圧力を0、0.2MPa（ゲージ圧力）とし、EGR量は全吸入空気量に対してのパーセンテージとし、吸入ガス温度は絶えず130℃以下になるようにした。

図によると全負荷、ブースト0.2MPaでは50% EGRしないとノッキングが発生し、1/4 負荷でも18%程度のEGRを実施しないとノッキングが発生する。また、ブーストを0にすると1/4 負荷ではノッキングとミスファイヤーが区別しにくい燃焼条件であるが高負荷になり、燃焼室の温度条件が整ってくるとノッキングが発生し、EGR量を加えないと安定した燃焼状態にならない。従って、エンジンの運転ではこの条件を満たすような試験条件を絶えず作って試験した。

EGR量を増加させると酸素濃度が減少する事は間違いないがその他、燃焼ガス中に含まれているCO₂、H₂Oによる燃焼抑制効果が期待出来る。本エンジンの試験では主室燃量の空気過剰率は部分不可では大きく、負荷が大きい時には1.1～1.3ほどと小さいため、全負荷領域では燃焼に必要な酸素を確保するため、ブースト圧力を上昇させ、EGRを増加させる必要がある。

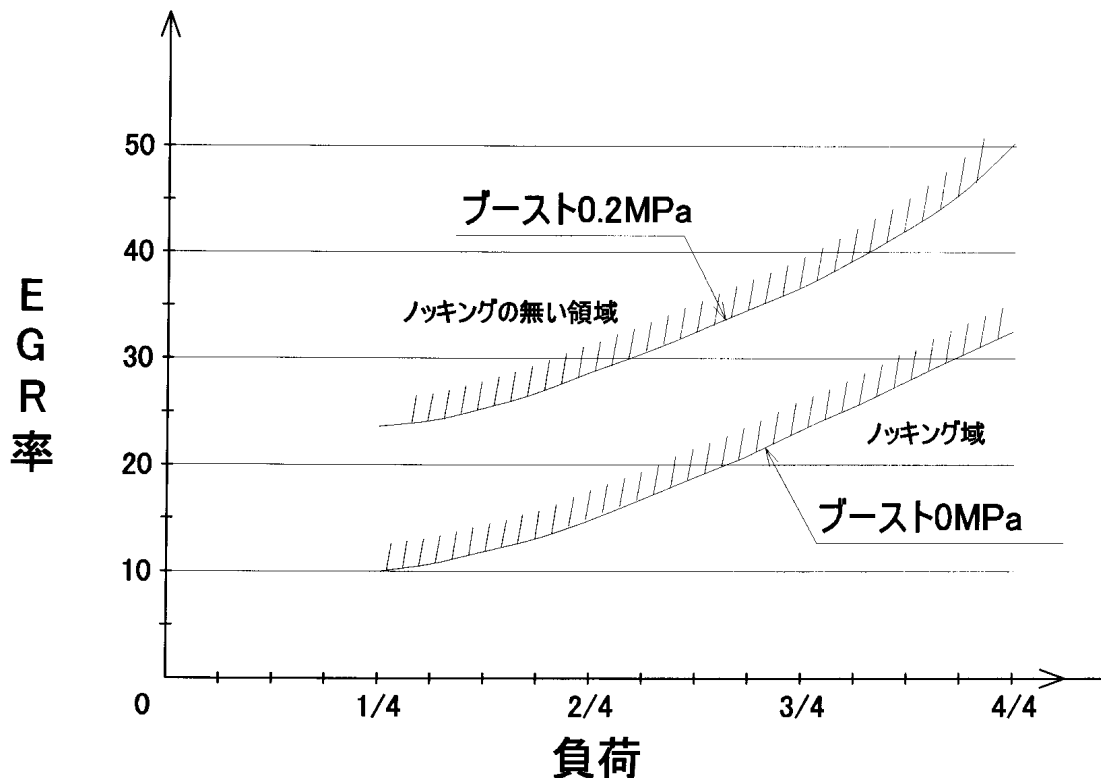


図5 - 5 エンジン負荷に対するノッキングの発生状況

5-1-4. 熱発生率とシリンダー内圧力について

HCCIエンジンでは安定した燃焼の出来る領域が、負荷の増減した場合でも安定して確保される事である。そのためには部分負荷での燃焼が着実に進行し、終了する事、負荷が高くなった場合でもノッキング等が無く、安定して燃焼が持続される事である。そこでターボ過給での条件を想定して、シリンダー内圧力を徐々に上昇させて燃料をその空気量に見合った量を投入し、シリンダー内の圧力変化、熱発生率を調べた。

図 5-6 にその結果を示す。EGR率は30%とし、ブースト圧力を0.013~0.036MPaと増加させた。

副室連絡弁はBTDC15度を開弁し、開弁と同時に主燃焼室の圧縮空気が副室に流れ込む。

副室では燃料弁から供給されたCNGガスが充満しているので、圧縮空気の導入と共に着火し、主燃焼室にその火炎が流れ込む。主燃焼室には吸気管に供給された天然ガスが希薄混合気として存在するので副室の火炎の伝播により、着火し、燃焼を完結する。ブースト圧力が0MPa(NA)では熱発生率のピークが低いがブースト圧力の上昇と共に熱発生率のピークが大きくなり、ブースト圧力0.036MPaではそのピークが500J/度ほどになるがノッキングは発生しない。

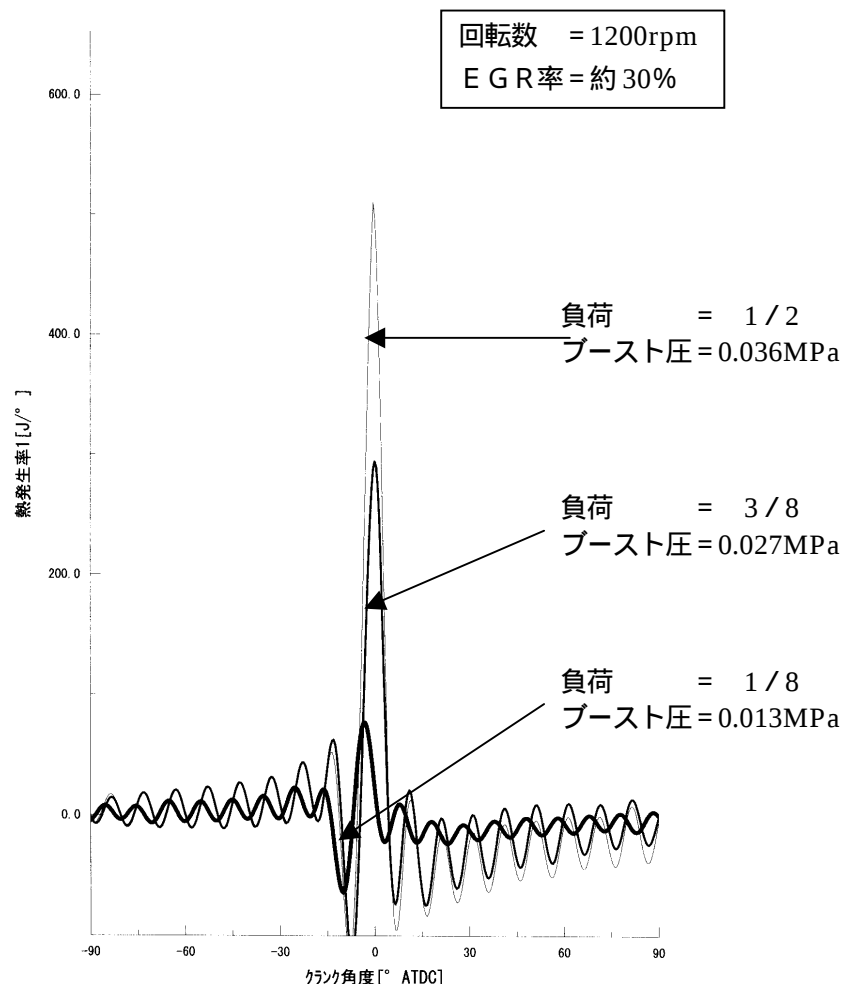


図 5 - 6 ブースト圧を変化させた時の熱発生率

次いで、ブースト圧力を0.03MPaとし、燃料を当量比0.7ほどにし、EGR率を変化させた場合、圧力上昇率の変化を観察した(図 5-7 参照)。EGR量を18%にした場合、熱発生率は極めてシャープに立ち上がり、燃焼期間も短い。EGR量を増加させると熱発生率のピーク量は減少し、燃焼期間が長くなる。この場合、副室の開弁タイミングは同じであるがEGR量が多い場合のほうが燃焼の立ち上がりも悪くなり、結果的に良好な熱発生形状になる。以上の試験結果からこのエンジンの燃焼特性が理解された。

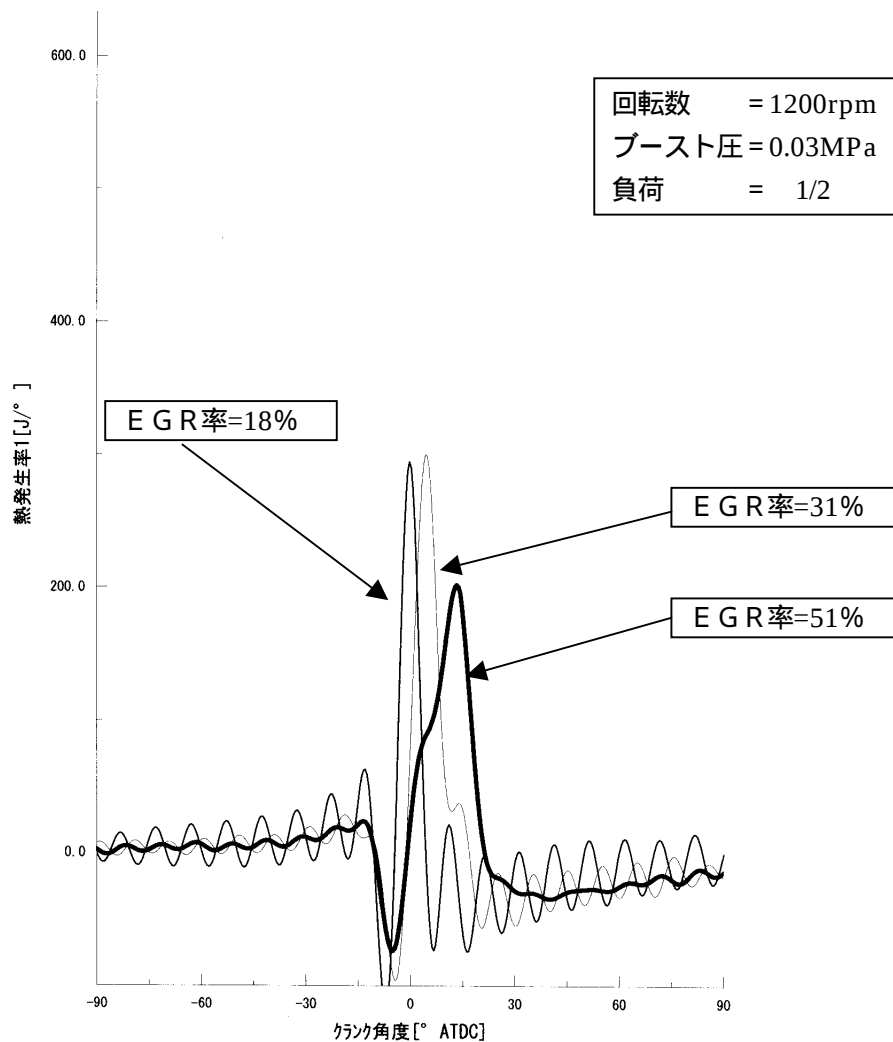


図 5 - 7 EGR 率を変化させた時の熱発生率

5-1-5. まとめ

(エンジン出力についてと今後の対応)

遮熱型エンジンを用いて種々の性能調査を実施した。エンジンの燃焼を正常に保ち、エンジン各部の温度上昇を抑え、かつ目標とする性能である $P_{mi} = 1.54 \text{ MPa}$ を得るためエンジンの各部のスペックを変更した。主な変更点は副燃焼室の開弁タイミングで、そのタイミングを $BTD C 15$ 度以内にセットすると熱発生率の立ち上がりを TDC 付近に置く事が出来るのでエンジンの性能が良くなり、開弁タイミングを TDC 付近に置くと着火点が TDC 後に移動し、急激に性能が低下する。図 5-8 には EGR 率を 30%、50% に変え、ブースト圧を 0.2 MPa とし、副室バルブのタイミングを変化させて試験した性能結果を示す。図示有効圧 1.54 MPa での全燃料流量は、 190 Ncm^3 (副室燃料は 10 ~ 15%) であるので熱効率は 37% と計算され、ほぼ目標値に達成する事が出来た。

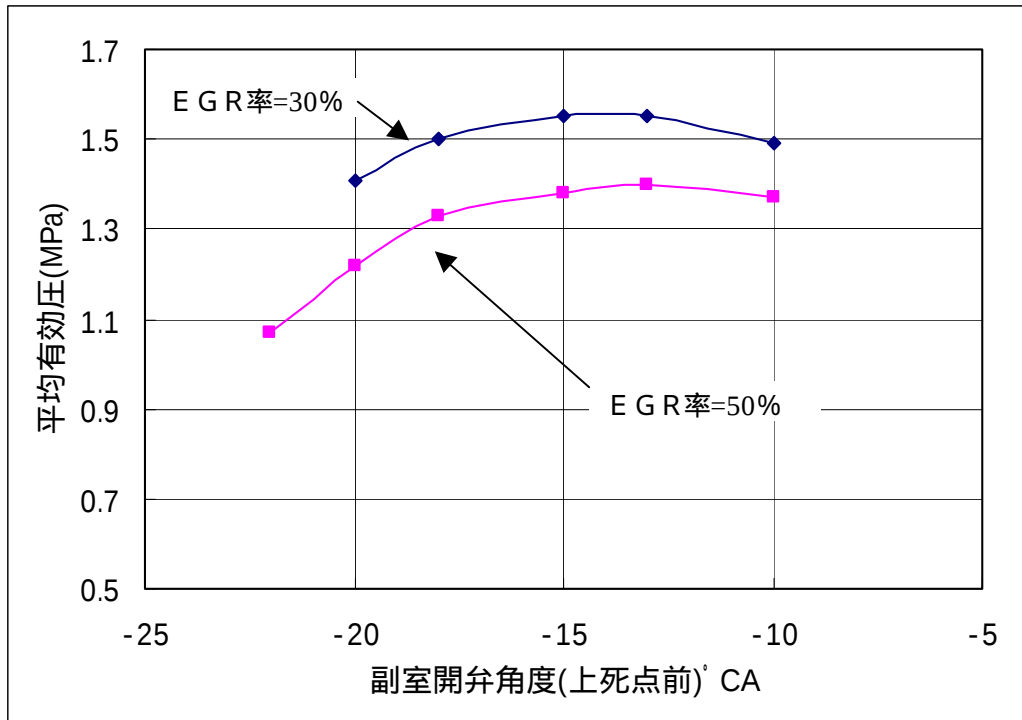


図5 - 8 副室開弁角度と平均有効圧

しかし、エンジン試験の途中で種々のトラブルが発生し、本格的開発に際しては構造の改良を要する。以下がその項目である。

- (1) 副室制御弁は熱伝導性を小さくした複合弁の採用によって大幅な耐久性の向上を実現したが、副室本体の温度が 350 と高いのでオイルによる冷却を行う必要がある。
- (2) 燃料弁の磨耗が激しいので調査した結果、水素によるコロージョンが発生した。水素コロージョンに強いのはアルミナイズコーティングであるのでその処理を行う事にする。
- (3) 負荷の上昇に従って副室そのものの温度上昇が激しいので、オイルにて冷却を十分に行うと同時に副室燃料を最小に絞る必要がある。
- (4) シール性については各部のガスケットをセルフシールとする改良を行い、ほぼ十分なシール性となった。
- (5) 潤滑油は入り口部では 65 ～ 85 とし、潤滑各部を通過した後、シリンダーなどの冷却に使用するので出口温度は 150 以上に上昇する。従って、冷却通路を出た後、熱交換器にて冷却する必要がある。

5-2. 遮熱型天然ガス改質エンジンの試験 (不具合と改良)

5-2-1. 不具合部分の改良について

エンジン負荷を定格 (1200 r p m) まで上げ、その途中でのエンジン内部の問題点を明確にする。

- ・ 特に遮熱エンジンでは主燃焼室・副燃焼室の温度上昇に注意を払う。
- ・ シール部材の安定性を評価する。
- ・ 摺動部材の温度管理を行う。
- ・ 副室制御弁のスティック・摩耗に注意する。

主室・副室に燃料を供給し、EGR を実施した時の熱発生率を観察し、ノッキング限界を評価する。

また熱発生率の平滑化・持続期間の延長を図る条件出しを行う。

ガス燃料投入のタイミング・量を自由にコントロールできる制御系の確立を行う。

以上を目標として試験を実施した。

5-2-2. エンジンを高負荷運転するための試験

エンジン運転では初期慣らし運転を実施後、除除に負荷・回転を上昇させた。運転条件は以下の通りである。

	試験 1	試験 2	試験 3
負 荷	1/4	1/2	3/4
回転速度	500 750 1000 1200rpm	←	←
時 間	30 分	←	←
燃料条件	副室：10% 主室：残 EGR：15%・30%	←	←

上表試験 1、試験 2 終了後、試験 3 に入り、回転速度を徐々に増加させ 1200rpm・3/4 負荷で運転後 4/4 負荷運転に入ったところ、異音が発生したのでエンジンを停止させた。分解調査したところ、#3 のシリンダーライナーが粉々に破損しており、ピストンとヘッドライナーにも損傷を受けていた。その状況を以下に示す。

損傷状況 ： #3 気筒のシリンダーライナー全損、シリンダーボディに傷、ピストンに無数の傷あり

5-2-3. 損傷状態の詳細

3 気筒

シリンダーライナーが無くなっている状態で、ピストンのみ存在している。(図 5-9)

#4 気筒シリンダーライナー

#3 気筒シリンダーライナー無し
シリンダーブロックが直に見える。



図 5 - 9 シリンダーとピストンの損傷

シリンダーライナー上部のシール用つば部分が、ヘッドライナーに密着してしまっている(図 5-10)。

本来は、図 5-11 の#4 気筒のように段差がある。

この部分の温度上昇が相当高いことが推定される。



図 5 - 10 ヘッドライナーの損傷

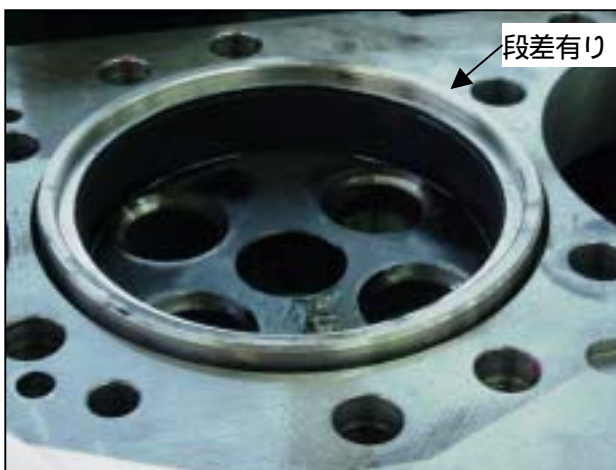


図 5 - 11 ヘッドライナーの損傷

シリンダーライナーは、オイルパン内に図 5-12 のような形で散乱していた。シリンダーライナー材質は粒状黒鉛鋳鉄であるので、スティックが局部的に発生すると亀裂が拡大し全体が破損する。



図 5 - 1 2 シリンダーライナーの損傷

シリンダーライナーの上端は図 5-13 の様にヘッドライナー内に切り取られていた。



図 5 - 1 3 シリンダーライナー上部の損傷

ピストンヘッドには、ピストンリングの破片と思われる無数の打痕があった。(図 5-14) またピストン締め付けナットがゆるんでいた。ピストンヘッド材質は Ni・Cr 系のヘインズアロイ材で粘り気があるので破損にいたらなかった。



図 5 - 1 4 ピストン上部の損傷

5-2-4. 観察結果のまとめ

#3 気筒は#4 気筒より損傷が激しいため、熱負荷が高い状況にあったことが推測される。

ピストンクラウンのスラスト側に強い当りが生じていた。

エンジン運転時#4 気筒は#3 気筒に比べ吸気温度が約 10 高くなっていた。

EGR ガスは#4 気筒のほうが入りやすい構造であった。

エンジン冷却温度設定が高かった。

燃焼圧波形は#4 で測定していた。

以上のことを考慮すると以下の原因が考えられる。

シリンダーライナーの損傷はピストン・シリンダー間の温度異常上昇によりピストンスティックが発生し、シリンダーの損傷に至った。本エンジンではシリンダーライナーは粒状黒鉛鋳鉄で、その耐熱性は 250 である。温度上昇の原因は EGR ガスが偏っていることである。

- ・ #3 気筒のほうで EGR が入りやすいのに測定ツールを#4 気筒につけていたため、運転状況は正常と判断した。
- ・ #3 気筒は高温 EGR ガスが導入されたまま運転を続けていたのでノッキングが起こりやすい状況であった。
- ・ 燃料流量を増した為筒内温度がさらに上昇し、シリンダーライナー温度が上昇し、ピストンのスラスト方向でのオイル温度が上昇し、油膜が切れ、シリンダーライナーにスティックし、破損に到った。シリンダーライナーが破損したため、ピストンリングも折損してしまったものとする。

原因

EGR の分配性が悪いので吸気温度差が生じていた。

シリンダーライナー冷却油温度測定が不十分だった。

対策

シリンダーライナー外側の温度管理を十分実施し、温度上昇時にはオイル流量を増加させるシステム変更を実施する。

EGR ガスが加わった後の吸気管内の混合気温度を 170 以下に抑制し、ノッキングの発生を防止する。

EGR ガスと吸入混合気の攪拌を十分に実行できる装置を作製する。

5-3. EGR 系の改良について

5-3-1. EGR ダクトの改良と均一流量化

従来方式では EGR 投入口は#3・4 気筒中央部であるが、吸気入口が#3 気筒側に偏っており、また EGR ガスと吸気との攪拌が十分できていなかった。

新方式では#3・4 気筒分岐上流に EGR 投入口を設け、さらに EGR ガスと吸気との攪拌性を良くするため、パンチングメタルを追加した。

改良型ダクト

#3・4 気筒分岐上流に
EGR ガスを投入し、攪
拌混合されたガスを #
3・4 気筒に分配する。
(図 5-15)



図 5 - 1 5 EGR 配管の外観

改良型 EGR 投入部

吸入空気と攪拌され易いよ
うにパンチングメタル構造
を採用した。(図 5-16)



図 5 - 1 6 EGR を均一分配する内部配管

従来型ダクト

#3・4 気筒中央部から
EGR ガスが入るが、吸気
が #4 気筒側から入るため
EGR ガスが #3 気筒側に
多く流れるため分配性が
悪い。
また吸気と EGR ガスの攪
拌性も悪い。
(図 5-17)

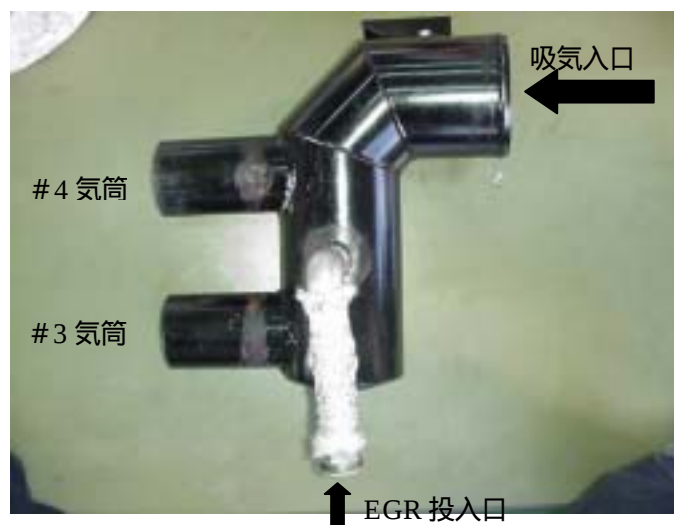


図 5 - 1 7 従来方式の EGR ダクト

5-3-2. EGR 冷却装置

天然ガスは着火し難いが、一旦着火すると燃焼速度が速くノッキングが起きやすい為、低温に管理された EGR を増す必要がある。EGR ガス温度を下げ、量を多くするためには通路の断面積増大と送風装置の設置、ガスクーラーが必要である。よって新たに EGR 配管大型化と EGR クーラーを設置した。

EGR クーラーの妥当性について、熱流について検討した。現在取り付けられている EGR クーラーはベースエンジンに付属していたもので 6 気筒に 2 ヶ使用されているものである。また本試験ではクーラー用冷却水温を常温まで設定できる用にしたので EGR ガス温度を十分に下げることができた。

5-4. 副室燃料弁作動について

エンジンの運転において極めて重要な要素は燃料の供給を、量的・時間的に確実に実行することである。また本システムのように予混合圧縮着火を実行させる場合、その混合比の設定・温度管理が重要である。

本エンジンの高負荷運転時の燃焼を評価する運転を実施した。その時突然ノッキングが発生することがあった。燃料は副室のみから供給した。このノッキングは約 5 秒続きまた正常に戻るので、燃料流量を調査すると目標の約 2 倍流れ、筒内圧波形・熱発生率波形も鋭く立ち上がった。この現象を解明するため副室燃料弁の作動を確認した。

5-4-1. 燃料弁の駆動についての検討

副室燃料弁作動の不具合原因について検討すると次の項目が考えられる。

燃料弁駆動系の質量とソレノイドの駆動力がマッチングしておらず、異常動作が起きる。

ソレノイドとバネ系がマッチングされていない。

燃料弁にスティック等の異常が発生する。

そこで上記不具合を調査するため燃料弁系について順次調査を行った。

燃料弁駆動系質量 $m = 260 \text{ g}$ 、ソレノイド駆動力 $F = 150 \text{ N}$ である。

この時の加速度 α は $F = m\alpha$ より

$$\alpha = 58.8 \text{ m/s}^2 (= 6.0G) \text{ となる。}$$

よって十分な駆動が可能である。

バネ定数 $k = 0.5 \text{ kg/mm}$ であるので、固有振動数 f は

$$f = 1/2\pi \cdot (k/m)^{0.5}$$

$$= 21.9 \text{ Hz} (= 2620 \text{ rpm 相当})$$

よって定格回転速度 1500rpm では共振は発生せず十分作動可能である。

ソレノイド動作試験

・ソレノイド単体試験

試験はソレノイド上部に直動式ポテンシオメーターをセットし、ソレノイド駆動電圧とポテンシオメーター出力をオシロスコープでモニターする方法をとった。

但しポテンシオメーターを付けるとカバーと干渉しエンジン運転時は試験できないため、任意波形発振器（パルスジェネレーター）を使用しエンジン運転相当の駆動電圧を、ソレノイドに印加して試験した。その結果燃料弁は 1800rpm 相当まで正常に作動し不具合は発見されなかった。（図 5-18）

下記に駆動電圧とポテンシオメーター出力の特性を示す。

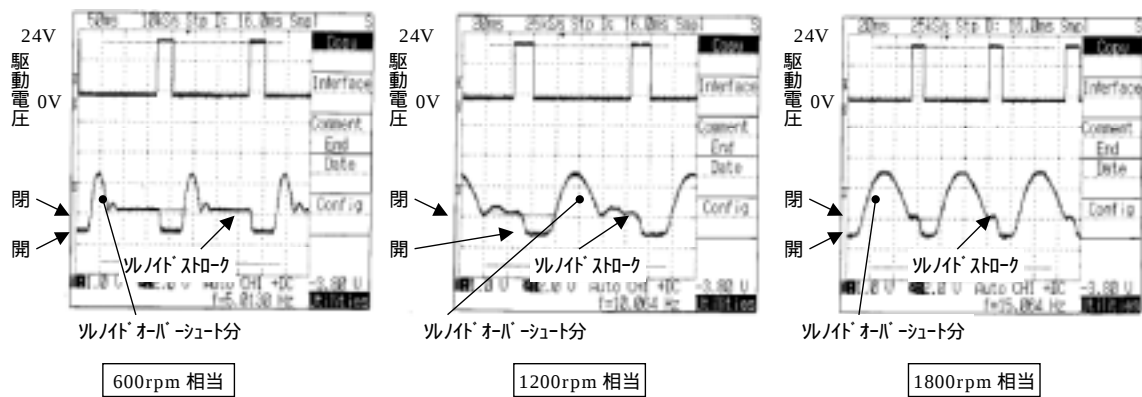


図5 - 18 ソレノイドバルブの駆動波形について

5-4-2.エンジンでのソレノイド動作試験

今度は駆動回路側の誤信号有無を確認するため、ポテンシオメーターを取り外し、エンジンをモータリングし、信号取り込み用近接センサ出力波形と駆動回路で増幅された駆動電圧波形を、オシロスコープでモニタした。この状態でモータリングを続け不具合状況を再現させた。しかし不具合発生時、近接センサ出力波形及び駆動電圧波形に異常はみられず、正常時と同様の形状であった。

近接センサ出力とソレノイド駆動電圧波形を示す。(図5-19)

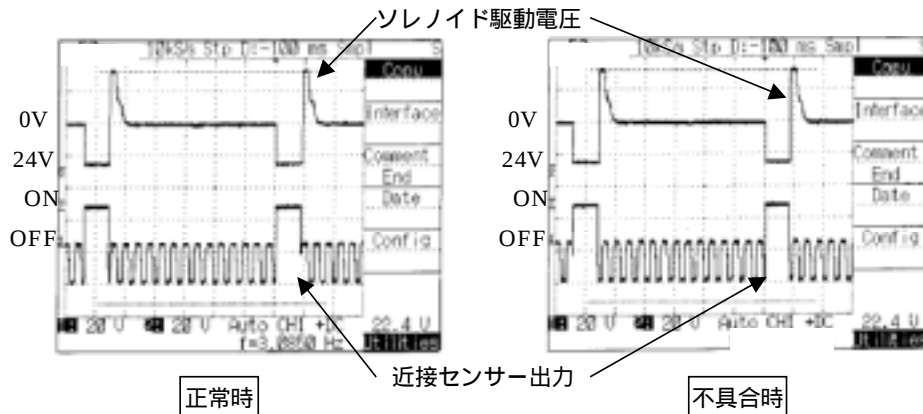


図5 - 19 ソレノイド動作試験

これらの結果により、常温での燃料弁作動追従性は良好、ソレノイド駆動回路にも異常がないことが分かったので、残る不具合要因は高温時の燃料弁の動作不良である。そこで燃料弁付近の温度を再度測定し、摺動部の高温・高負荷時クリアランスを再検討する。

5-5.エンジン振動と脈動について

5-5-1.エンジン振動について

6 気筒エンジンの 3、4 番気筒を用いて試験しているがテストベンチの共振があるため、振動が発生し運転が出来なかったので以前に対策したが、回転を増加させると振動レベルは大きくなり対策が不十分であることが判明した。

前回の対策ではバランス調整に量産ピストンを使用したのでそのアンバランス量による遠心力を計算した。今回はあらたに重量を試験気筒である #3・4 にあわせるべく 2 ピース構造のピストンを試作し他の 4 気筒に装着する。下記に各ピストンの重量を示す。

ピストン型式	重量
量産型	2.1
#3・4 試験品	8.1
新規品	7.0 k g

ここでクランクシャフトに加わる力 P を計算する。エンジン回転速度は定格の 1500rpm とする。
#3・4 気筒を基準にすると #1・6 気筒、#2・5 気筒はそれぞれ $120^\circ (2/3\pi)$ ・ $-120^\circ (2/3\pi)$ の位相ずれがあるので、それぞれの加速度は

$$\alpha_{34} = a\omega^2 \sin \omega t$$

$$\alpha_{16} = a\omega^2 \sin (\omega t + 2/3\pi)$$

$$\alpha_{25} = a\omega^2 \sin (\omega t - 2/3\pi) \quad \text{となる。}$$

よって従来のピストン使用時及び新規ピストン使用時の P はそれぞれ

$$P_{\text{従}} = 8.1 \times \alpha_{34} + 2.1 \times \alpha_{16} + 2.1 \times \alpha_{25}$$

$$P_{\text{新}} = 8.1 \times \alpha_{34} + 7 \times \alpha_{16} + 7 \times \alpha_{25}$$

ここで $a = 145/2\text{mm}$ (ピストンストロークの 1/2)、 $\omega = 157\text{rad/sec}$ (= 1500rpm) を上式に代入しその最大値を求めると

$$P_{\text{従 max}} = 2188.2 \text{ k g}$$

$$P_{\text{新 max}} = 401.2 \text{ k g} \quad \text{と約 18\% に低減できた。}$$

新規品は製作都合上 1kg ほどのずれがあるが、これにより 1500 rpm までの運転が可能になった。

5-5-2.エンジン吸気脈動

現在、ラミナーフローメーターを用い、吸気量を計測しているが、低回転時に吸気脈動が発生する。本エンジンは 2 気筒のみ動かしているため、間欠流による脈動が生じていると考えられる。

また、高 EGR 率運転時は吸入空気流量の絶対値が少なくばらつきの影響はさらに大きくなってしまふ。この間欠流による脈動対策として、現在使用している 200L のサージタンク内に $\phi 3$ のパンチングメタル挿入を行った。これにより低回転・高 EGR 率での空気流量時での安定した測定が可能となった。

5-6. 副室制御弁の温度低減について

これまでに副室制御弁のシール部分の温度を低下させる方策について検討した。この中では副室制御弁の受熱部の面積を小さくすること、シール部と受熱部を遠ざけることが良いとの考えを示し、伝熱計算を行った結果、約 100 の温度低減効果があることが判った。

しかし、この部分の温度低減については従来からの懸案事項であり、このエンジンシステムでの最大の欠点であるので、より効果がある方法を考案することとし、検討を行った。

5-6-1. 副室制御弁の温度低減

この副室式エンジンの構造上の特性は次の項目が上げられる。

副室に圧力の低い（最大 0.6MPa）CNGを供給し、ディーゼル燃焼させる事が出来るので、CNGを従来方式の高い圧力（15MPa）に圧縮する必要が無い。

エンジンの負荷変動に関わらず、濃混合気を持つ副室から確実に着火できるので燃焼が常に安定する。主燃焼室で酸素濃度を低減させ、希薄、均一混合気を作成し、ディーゼル燃焼させる予混合圧縮着火エンジンの着火源となる安定火炎領域を準備できる。

天然ガスは自着火温度が高いので副室に封入し、制御弁の開放とともに空気と混合させる時、主室の希薄混合気が副室の奥に侵入する時間的余裕が存在する。

副室制御弁の開弁タイミングを変えることにより、始動性を高める事が出来る。

以上の特典に対し、この副室制御弁の最大の欠点は温度が上昇しすぎ、軸部の摺動に問題が生ずる。

その対策としては摺動部分の温度を低減させる事に尽きる。

ステム部の温度低減の方法は以下の方法が考えられる。

- a. 熱伝導部の伝熱面積を減少させる。
- b. 熱伝導部の受熱部と放熱部の距離を大きくする。
- c. 熱伝導率の小さな部材を選択する。
- d. 伝熱経路に熱伝導率の小さな気体を挟む。

先に副室制御弁の温度について計算検討したがその計算に基づいて設計検討を実施した。現在用いている副室制御弁では排気ガスの平均温度 670 、副室制御弁の摺動部の温度 200 とし、計算すると副室に隠れるステム部分の温度が 600 となる。この条件でシールリングが取付けられた部分の温度を計算すると 267 になる。

副室制御弁のステム部の熱伝導率を従来材の 1/5 まで小さくすると熱通過率は 1/4 に減少し、上記副室に隠れる部分のステム部温度が 650 、シールリングの取り付け部分の温度が 168 となり、その温度低減効果が 100 になった。

前記のように熱伝導率を小さくする為に図 5 - 20 に示す構造の組立て制御弁を考案した。

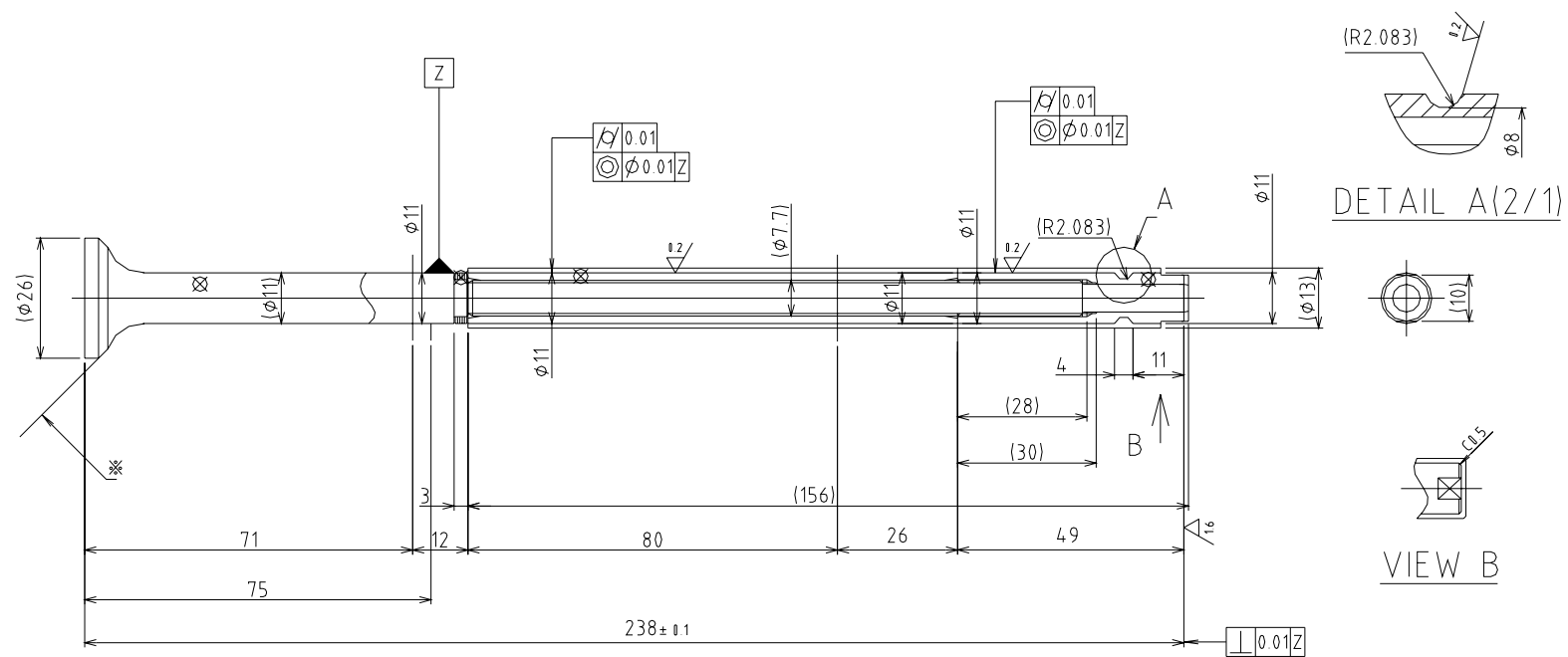


図5 - 2 0 副室制御弁の構造

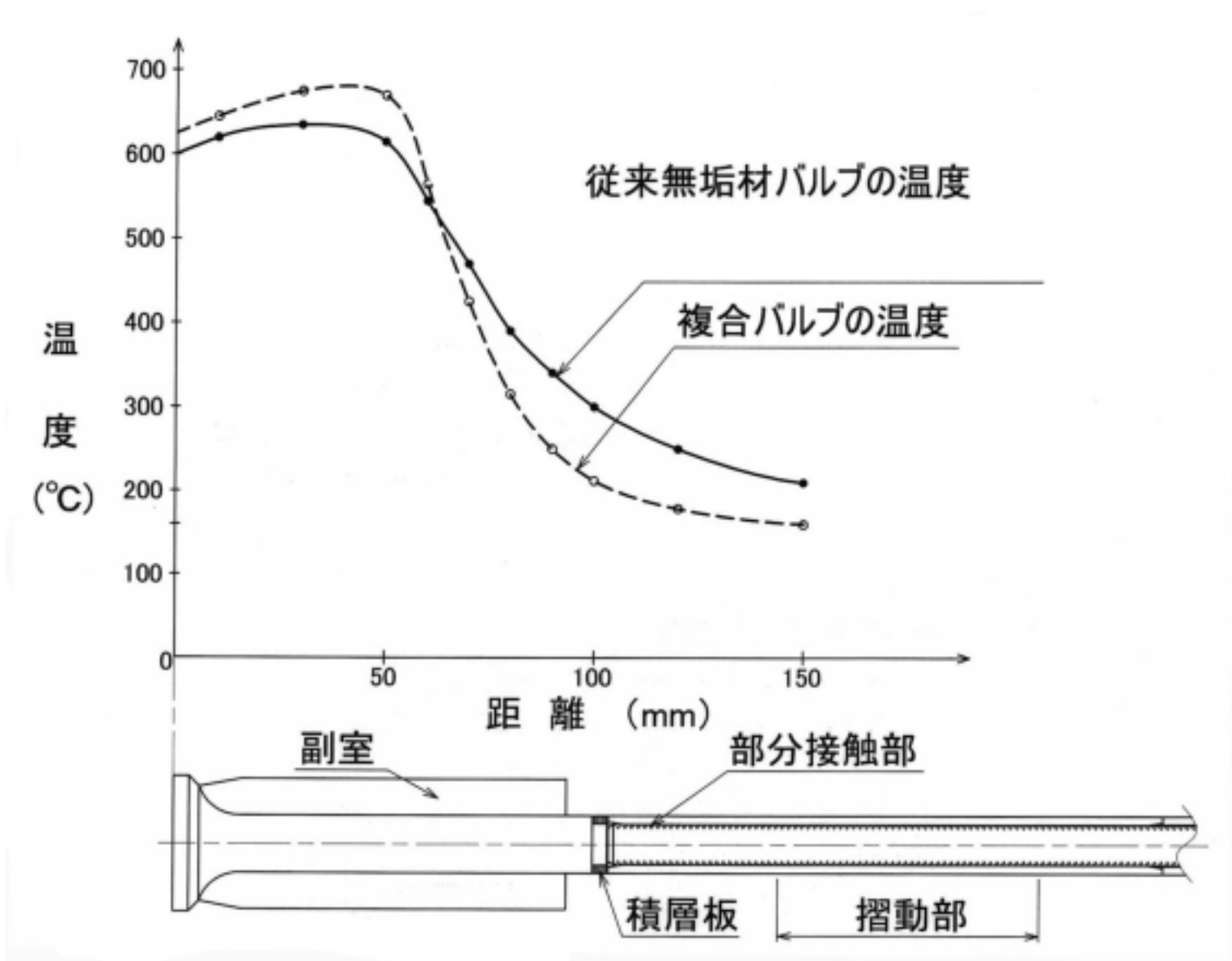


図5 - 2 1 組合せ構造により、熱伝導率性を小さくした副室制御弁

図の組立て式副室制御弁の構造について説明する。副室制御弁本体の軸径は燃焼室に露出している部分のステム径が11mm、副室の取り付け穴に隠れる部分の軸径はネジ加工され、谷底の直径が6.8mmであるので断面積は38%に減少されている。このネジ部は外形が7.7mmに加工され、嵌合されているがその嵌合部は1/5以下の接触面積で取付けられている。この嵌合部分は100mm以上繋がっていてその部分から設けられた締め付けネジ部で締結され、更に副室制御バルブのステム端部に設けられたインロー部で初めて密着嵌合されている。制御弁のステム外筒は上記ネジ部の加工山に密着嵌合され、制御弁とは耐熱鋼板を6枚積層させた遮熱層によって熱流を減少させる。薄板6枚の積層によって熱伝導率は0.26倍に減少するので断面積の減少分とあわせると見掛けの熱伝導率の減少は0.15倍となる。以上の を合算した熱伝導率は元の無垢材の副室制御弁と比較し、1/5程となり、この形状を持つ副室制御弁の摺動部温度は計算により求めた100 の低減が図れた。図5 - 2 1には副室制御弁の温度低減効果を示した。

一方、この構造を採用するため燃焼室に晒されている部分の温度は約50 上昇する。そのため、制御バルブの材質は耐熱性の優れたインコロイを用いることにした。

また、本遮熱形バルブをエンジンに取り付け、試験したところ、ステム部の磨耗、スティックが激減し、その効果が確認された。

5-7. C N Gエンジンの始動性とE G Rによる吸気温度の上昇について

天然ガスを用いてN A（ナチュラル・アスピレート）エンジンを始動させる事は極めて難しい。即ち、電動装置により駆動できるターボチャージャ付きエンジンではコンプレッサーの圧縮圧力を上昇させ、その圧縮比を3程度にすれば吸気温度を430 Kほどにすることは容易に出来る。ところがN Aエンジンでは吸気温度を上昇させる手段が無く、C N Gの着火温度が1100 Kとすると吸気温度を430 Kまで上昇させないとエンジンを着火できない。そこで、吸気管にヒーターを取り付け、吸気を加熱させる事にした。

吸気管に取付けるヒーターは金属多孔質材を用い、3 相交流を通電させると吸気温度が上昇する。現在開発中の2気筒エンジンに5.5 k W/800 R P Mの発電機を取付けると400 R P Mでは約3 k Wの出力を得ることが出来る。この発電機を用いて吸気温度を上昇させると吸気温度は480 K以上になり、エンジンの始動が出来るようになる。

図5 - 2 2にはエンジンの回転変化と発電電力によって昇温出来る吸気温度のグラフを示した。このような方法を用いる以外中々良いエンジンの始動方法が見当たらない。ところがエンジンの始動が完了してアイドルリング状態になると吸気温度が常温となり、そのまま常温空気が圧縮されても圧縮端の温度が870 Kほどにしかならず、失火する。

この時、E G Rを実施し、吸気温度の上昇を図る必要がある。E G Rを実施すれば吸気温度は徐々に上昇し、C N Gの自着火温度である430 Kに到達する。計算では冷却水の温度の低い状態では圧縮時の熱が冷却系に移動し、排気に移動する熱量が小さく、その熱量が10%程度であるのでその状態を考慮して計算した。

又、E G Rのガス温度が上昇すると排気通路、配管系からの放熱量が増加するので次第にE G R温度がサチュレートし、吸気温度が一定になる。図5 - 2 3ではE G R率を30%、15%実施した場合、吸気温度の上昇割合を示した。E G R30%実施すると60秒後にほぼ170 に到達し、始動に必要な条件をつくる事が出来る。

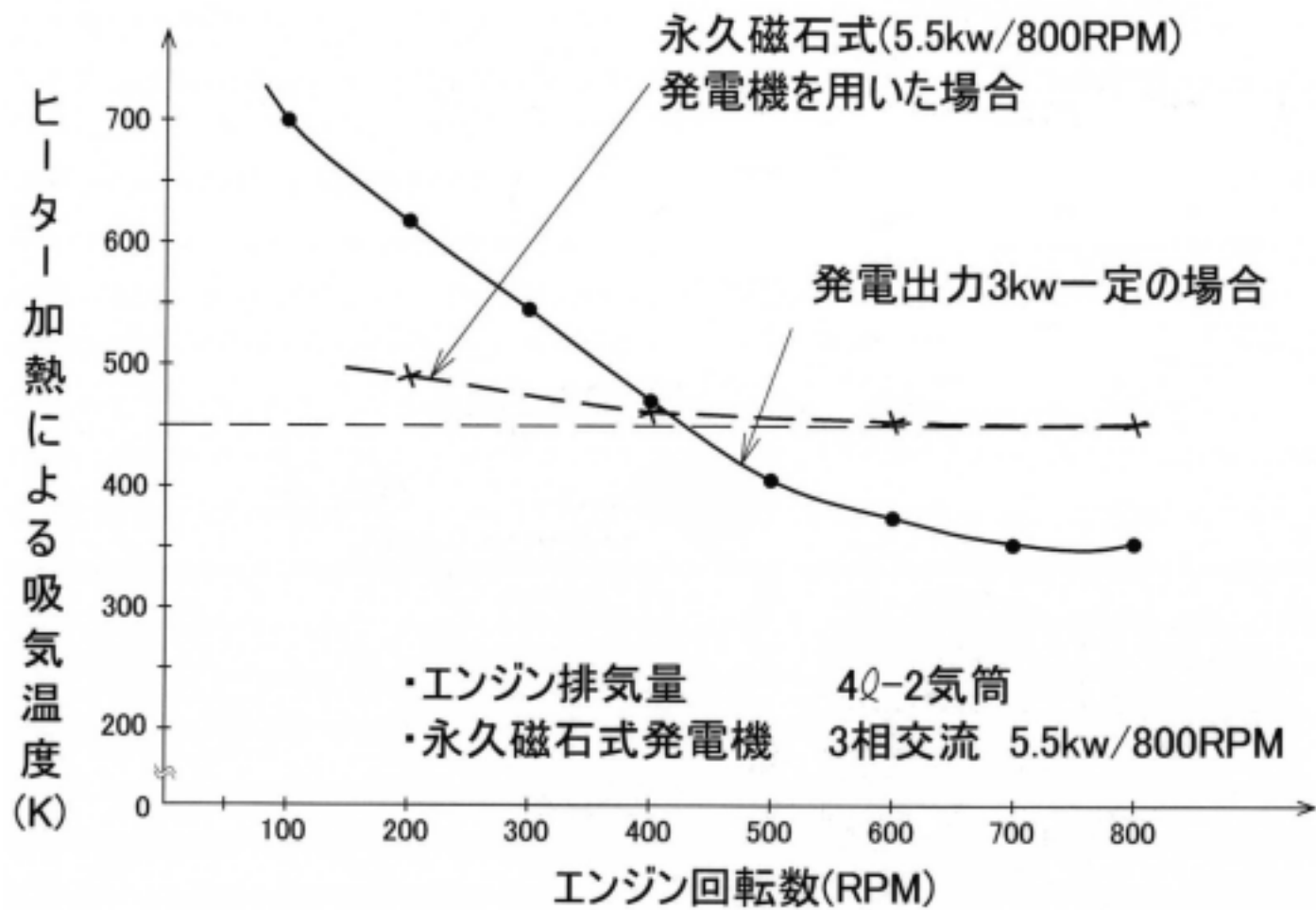


図5 - 2 2 ヒーターを用いて吸気加熱した場合の吸気温度の上昇

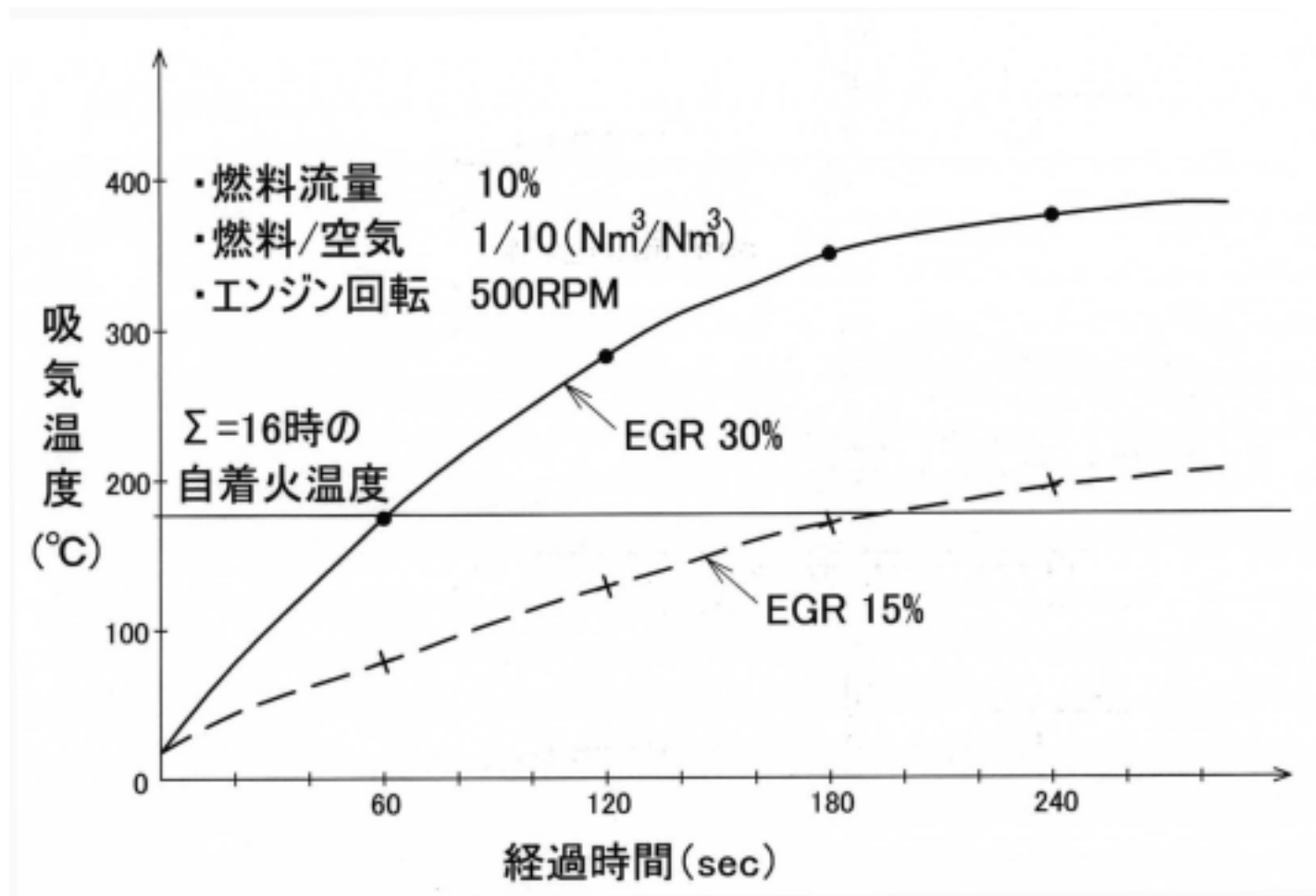


図5 - 2 3 EGR による吸気温度の上昇効果

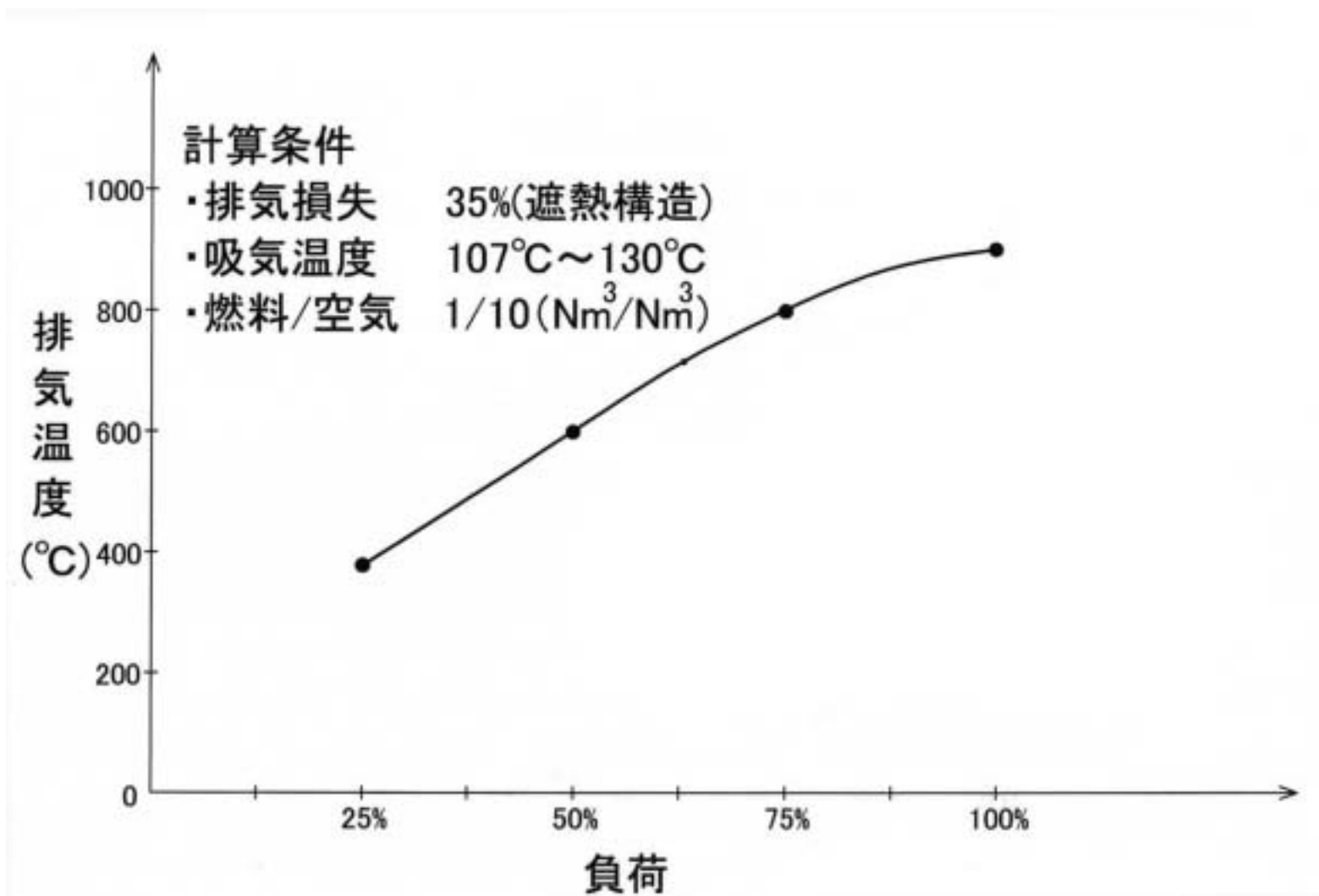


図5 - 2 4 負荷による排気ガス温度

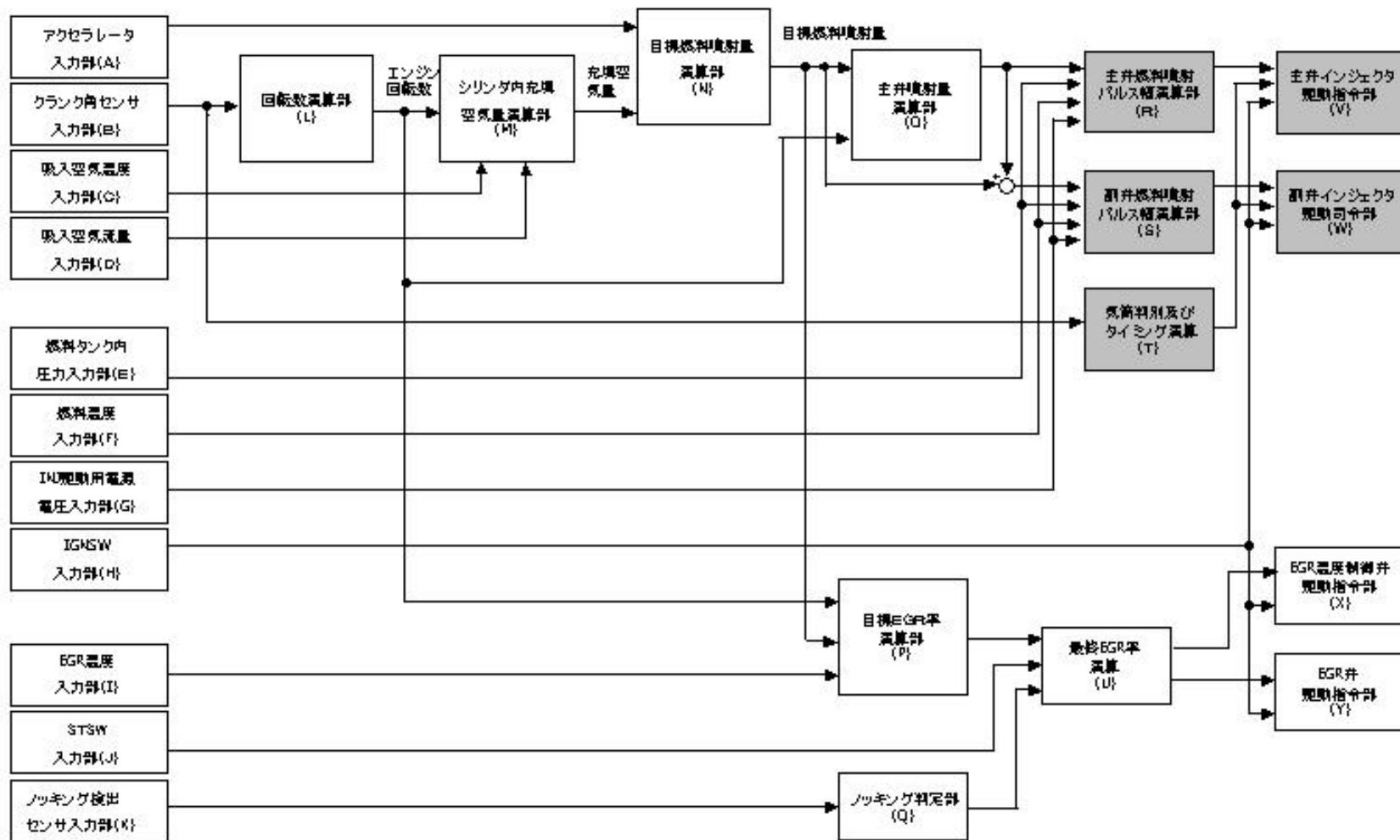


図5 - 25 エンジン制御装置 (制御ブロック図)

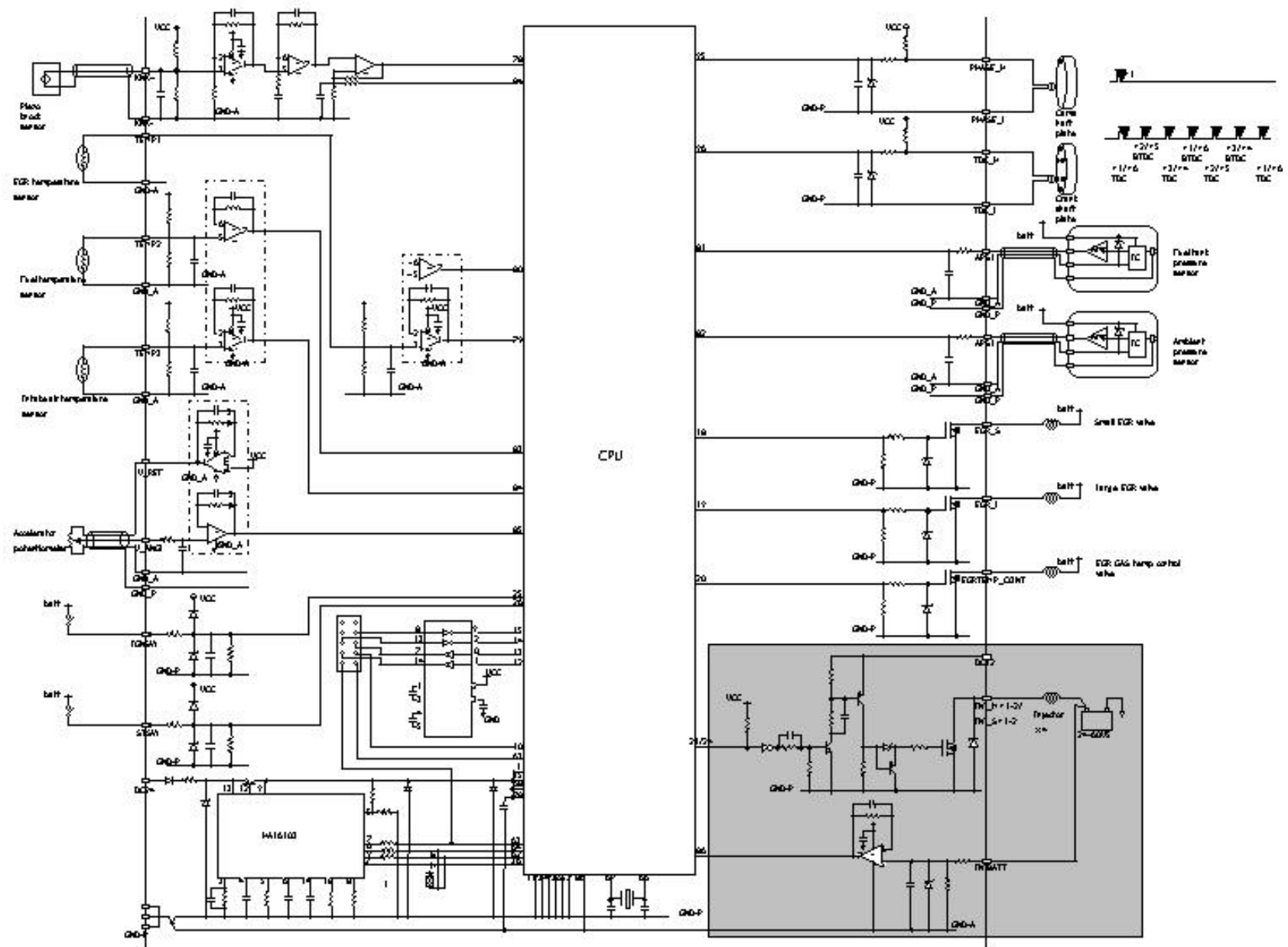


図 5 - 2 6 エンジン制御装置 (回路構成)

EGRの実施については負荷変動がある場合には極めて危険で定常状態で遮熱エンジンを運転し続けると排気温度は急激に上昇し(図5-24)、エンジンの負荷50%では約500℃になる。この排気ガスをEGR30%実施すると吸気温度は435Kとなり、圧縮比16の遮熱エンジンではポリトロプ指数が1.4となるのでその圧縮端温度は1350Kに上昇し、上死点前の着火、ノッキングの発生が起こる。従って、始動状態から定常状態への移行を吸気温度の監視によってスムーズにさせなければならない。負荷が上昇した場合にはEGR通路に熱交換器を配置し、その温度を下げなければならない。ノッキングの発生しない吸気温度は380Kであるのでその温度まで低減できる熱交換器の設置が必要である。

5-8. 天然ガス改質エンジンの制御系について

5-8-1. 目的

初期では図5-25、図5-26の様な制御系全体の構成を考案したが、具体的に制御装置を作製するためには、個々のエンジン制御用のセンサ及びアクチュエータについてその特性上のマッチングを図る必要がある。そこで今回は制御系部品の中でも、とりわけ高精度を要求される燃料噴射弁用の電磁ソレノイド式のアクチュエータの特性を明らかにすると同時に試作品の性能確認を行った。そのため図5-25の制御システムのブロックR～W部及び図5-26の該当回路部分に基づいて回路製作を行ったが、回路定数の変更など実用に供試出来る修正を実施した。

5-8-2. 燃料噴射弁の構造と原理

現状の本エンジンに設けられている主室燃料噴射弁、副室燃料噴射弁の駆動は、カム軸に設けられた位置センサの出力を基に図5-27の様な構造をもつソレノイドを励磁駆動することによって行われる。

このソレノイドにおいてコイルに励磁通電されると、プランジャが図示のような向きに吸引され、その吸引力は磁束密度の二乗に比例して発生する。またスプリングによって吸引方向と逆方向に力が作用し、励磁コイルに電流が通電されていない状態では、シャフトが矢視と反対に動かされ燃料噴射弁は閉じる。

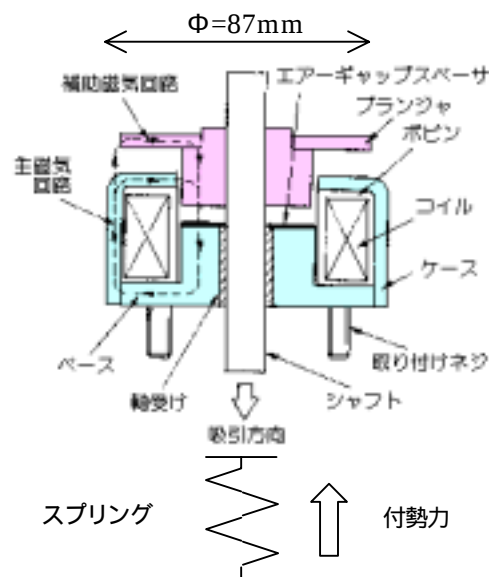


図5-27 燃料噴射弁用ソレノイドの構造（主燃料室弁用ソレノイド）

5-8-3. 燃料噴射量の制御方法

燃料の供給量は燃料噴射弁が開いている時間と面積によって決まるので、燃料の供給量を制御するためには、エンジンの運転条件に応じて変化する通電時間をその要求量に応じて調整しなければならない。また通電されてから実際に開弁するまでのむだ時間である無効時間と、通電が遮断されてから余分に開弁されている時間が存在することから、制御装置が出力すべき通電時間としては、初期遅れ時間を考慮し、且つ過剰開弁時間を少なくする為、その制御系について下式により予測制御を行わなければならない。

$$T_{INJ} = T_P + T_S - T_O$$

ここで T_{INJ} (ms) は燃料噴射開始時期から通電を終えるまでの正味噴射通電パルス幅、 T_P (ms) はアクセラレ - タからの要求に応じて演算し、決定される基本燃料噴射パルス幅、 T_S (ms) は初期遅れパルス幅、 T_O (ms) は過剰噴射パルス幅をそれぞれ示す。なおこれら T_S 、 T_O についてはソレノイドの吸引力や通電遮断後の磁力の減衰特性に大きく依存するため、ソレノイドの励磁駆動を行う駆動電圧に応じた補正量の付加を、考慮しなければならない。図 5-28 にこれらのタイミングチャ - トを示す。

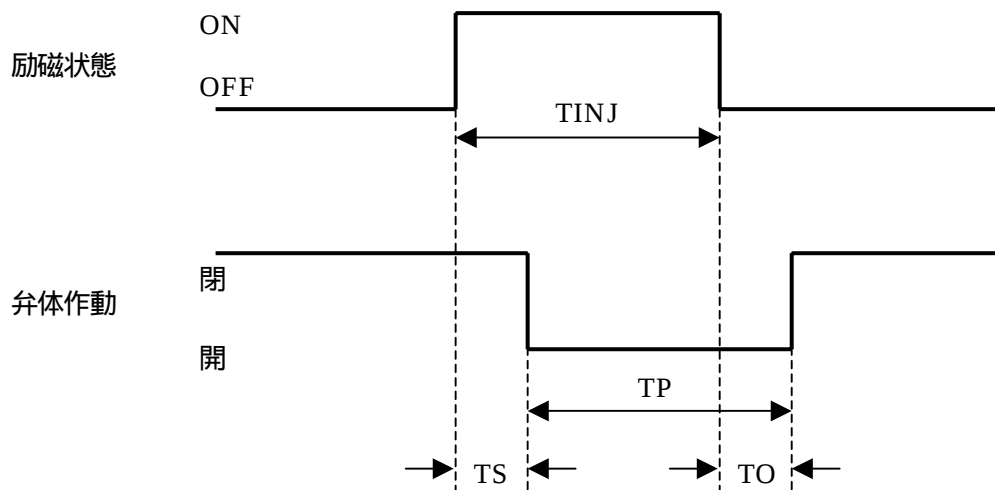


図 5 - 2 8 燃料噴射弁の開閉タイミング

5-8-4. 燃料噴射弁の応答性についての確認結果

(主室燃料噴射弁)

今回の試験においては、燃料噴射弁単体での特性評価を十分に行う為、エンジンを停止した状態で、制御装置からの出力パルスに相当するパルス状の擬似信号を外部より与え、更に機械的な変位量を電気信号に変換し、これらのタイミングを観察する方法により動作確認試験を行った。

ソレノイドの駆動電圧を 24V とした時の代表的な応答波形を図 5-29-1, 5-29-2 に示す。この図からも判るように、初期遅れパルス幅 T_S が 43ms、過剰噴射パルス幅 T_O が 32ms と共に大きく、例えば本エンジンを 500rpm 相当の低回転で運転するときは吸気工程時間が 60ms であり、定常運転ならば追従できるが、1500rpm 相当の高回転での運転においては吸気工程時間が 20ms であるので、初期遅れ時間、過剰時間を補正し追従させることは殆どできない。

先にも説明したように、初期遅れパルス幅と過剰噴射パルス幅については、ソレノイドの励磁駆動を

行う駆動電圧の影響を受けることから、駆動電圧を 48V、60V と変化させてその変化を検証した。このときの応答性の変化を図 5-30 に示す。この図から判るように 48V、60V と駆動電圧を上昇させれば、励磁電流が大きくなることによって電磁吸引力が増し、無効噴射パルス幅が短縮化できる反面、励磁電流が大きくなったことによりインダクタンスに蓄えられる磁気エネルギーが増し、励磁電流を遮断した後、電磁吸引力が残留し、ばねの復元力が打ち勝って弁体が閉じるまでのタイミングが遅れる現象が発生する。この駆動電圧の高電圧化に伴う過剰噴射パルス幅の増加を減少させるため残留磁力の影響を空気の減磁性を用いて消去するために、ソレノイドのプランジャ部とベ - ス部との間に設けてあるエアギャップスペ - サの肉厚を厚くすることによって、その影響を緩和することが可能だと考えられる。(図 5-27 参照)従って当面のエンジンの運転評価にあたっては、駆動電圧の高電圧化とエアギャップスペ - サの肉厚の見直しをセットで行う方向で進める。

(副室燃料噴射弁)

主室燃料噴射弁と同様の方法によって、応答性の評価を行った。ソレノイドの駆動電圧を 28V とした時の代表的な駆動波形を図 5-29-2 に示す。この波形からも判るように初期遅れパルス幅 TS が 11ms、過剰噴射パルス幅 TO が 18ms と主室燃料噴射弁に対して約 1/3 と小さく。開閉のタイミングをエンジン運転の予測制御によって最適に調整すれば、1500rpm 相当の運転までは、良好な応答性を保つことができると思われる。

5-8-5. 考察

今回の評価確認により、本エンジンを 1500rpm の高速で運転する為には、主燃料噴射弁用ソレノイドの改良を行う必要があることが判った。このような初期遅れパルス幅分と過剰噴射パルス幅分を生じる根本の原因としては以下である。

- 1) バルブ駆動力を十分に大きくできるソレノイドでは、駆動シャフトと磁路吸着剤の体積が大きく、その質量が大きいため、十分に大きな加速度を得ることができない。
- 2) 吸引力を大きくするためには、ソレノイドの巻き線数を大きくしなければならず、巻き線数が増えリアクタンスが増し、残留磁界が大きくなる。
- 3) 主燃料供給バルブの大きさが大きいため、その駆動質量が大きく、この大質量を駆動させるため大型ソレノイドが必要とされる。

5-8-6. 対策

以上を踏まえて、主燃料噴射弁の駆動システムに関して、以下の様な対策を検討する。

- 1) ソレノイドバルブで使用している軟鉄製の吸着材は透磁性が低く、飽和磁束密度が極めて小さいので、大型にならざるを得ない。そこで、材質を飽和磁束密度の極めて大きいパーマロイ材等へ変えることによって、小型で且つ大きな吸引力を得るソレノイドを作ることが出来る。
- 2) ソレノイドには、大きな巻き線数を持つものを用いず、巻き線径を大きくし、励磁電流を大きくする事によりリアクタンスを小さく出来る。また作動が終了後、逆電流を流す方法によって、残留磁界を消すことが出来る。
- 3) 主燃料弁の小型・軽量化を施し、加速度を大きくする。

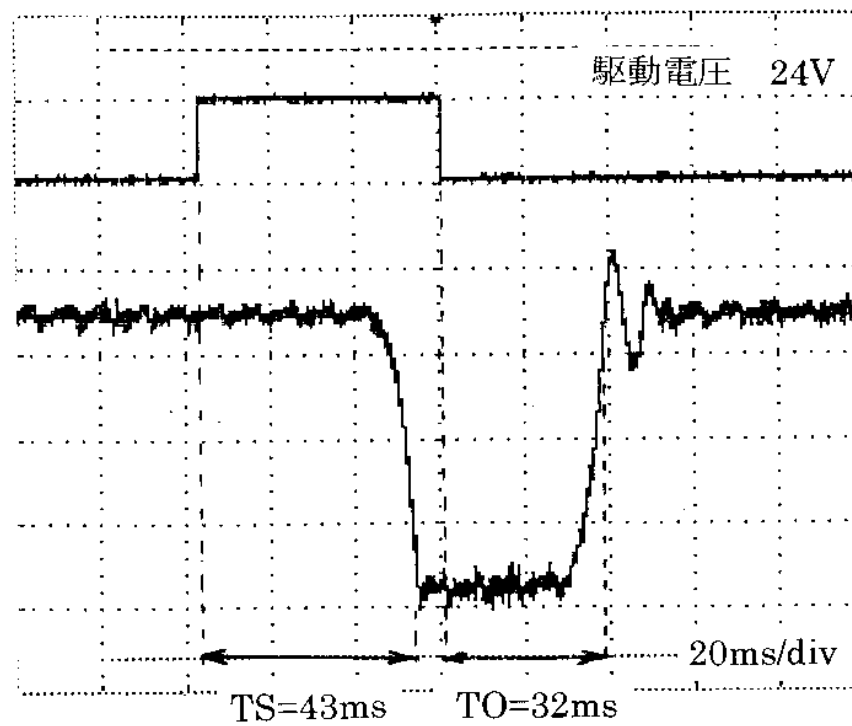


図 5 - 2 9 - 1 主室燃料噴射弁の駆動波形

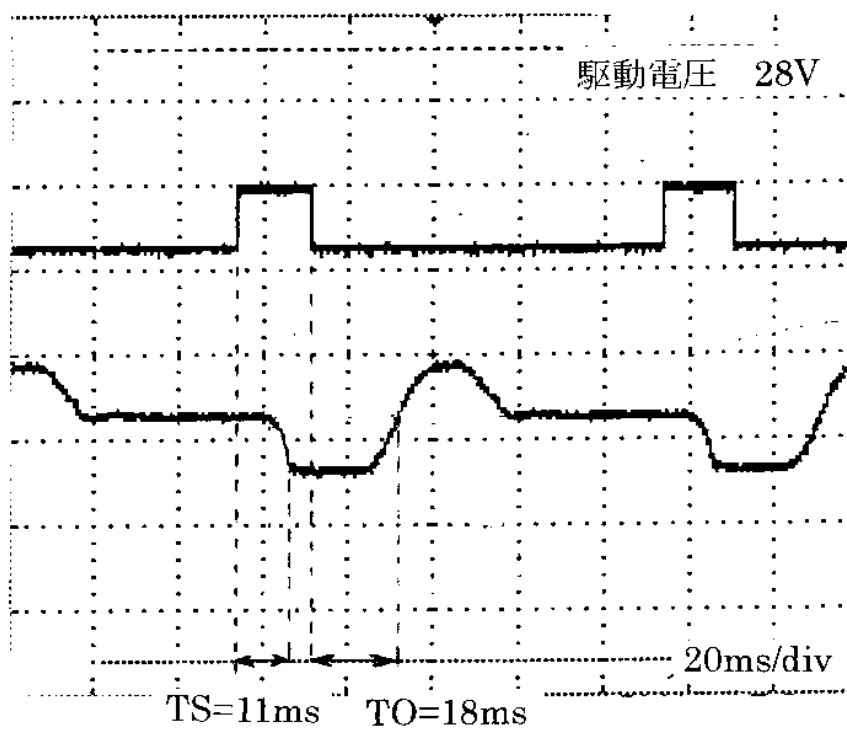


図 5 - 2 9 - 2 副室燃料噴射弁の駆動波形

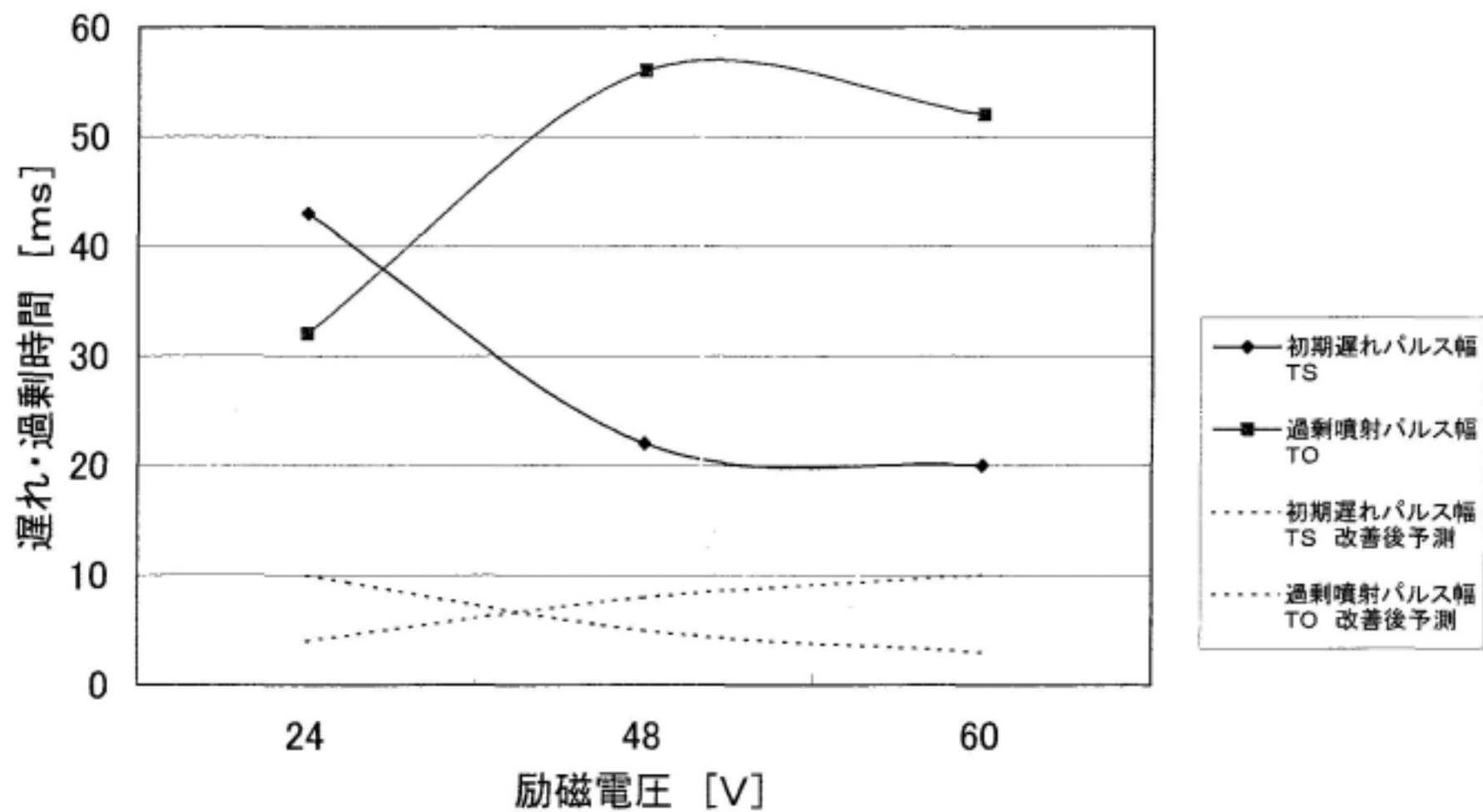


図 5 - 3 0 燃料噴射弁の応答性 (主室燃料噴射弁)

5-9. 圧縮自己着火燃焼の素反応数値計算

5-9-1. 目的

天然ガスを燃料としたエンジンの燃焼について燃料分子の化学反応履歴からシリンダー内の温度と圧力の変化を推定し、その燃焼速度と圧力を求め、燃焼制御の資料を作成した。

5-9-2. 初期吸気温度によるメタンの燃焼

メタンと空気の混合気を理論空燃比の状況で吸気に吸入させたとき、吸気温度によってどのような温度履歴を取るのか計算した。計算条件は混合気がストイキ（理論空燃比）状態、EGR50%、初期圧力 0.1MPa、エンジン圧縮比 18、回転数 800 とし、吸気温度を 300 K とすると殆ど着火しない。

吸気温度を徐々に上昇させて 450 K にすると燃料は殆ど燃え尽きる。（図 5-31 参照）

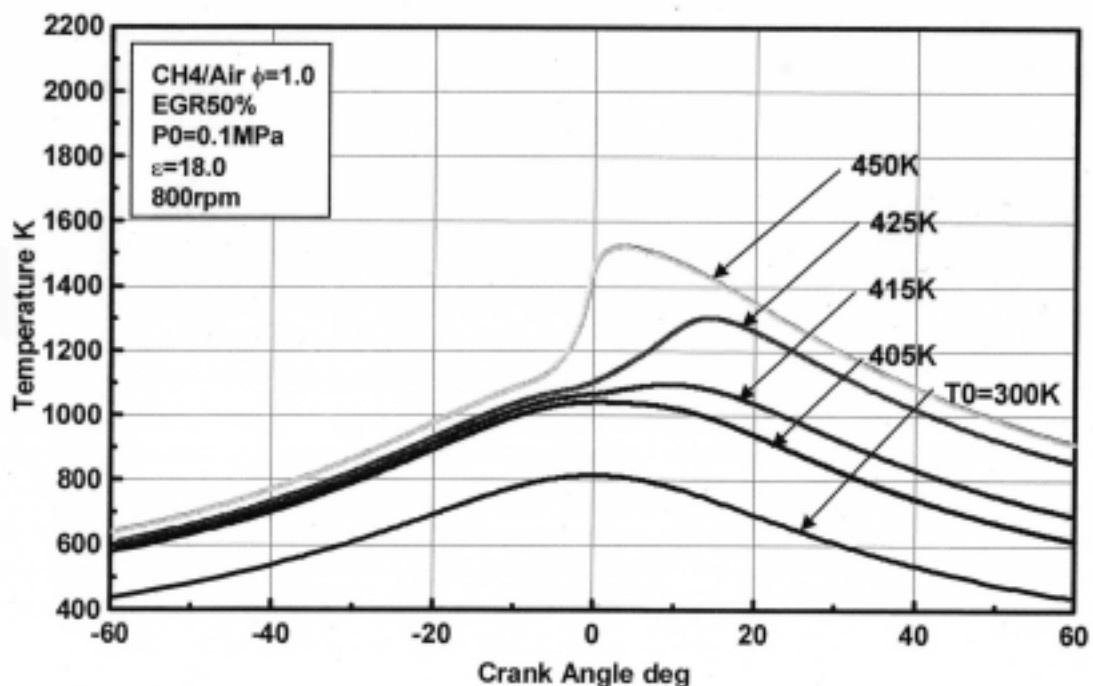


図 5 - 3 1 温度履歴(初期温度変化)

5-9-3. EGRを行った時の筒内温度の抑制効果と燃焼速度の抑制効果

混合気はストイキ、吸入温度は 450 K とし、EGR0%から70%まで上昇させた。EGR率を30%まで上昇させると燃焼温度は300 K低下する。50%まで上昇させると500 K以上低下し、その効果は著しい。（図 5 - 3 2 参照）

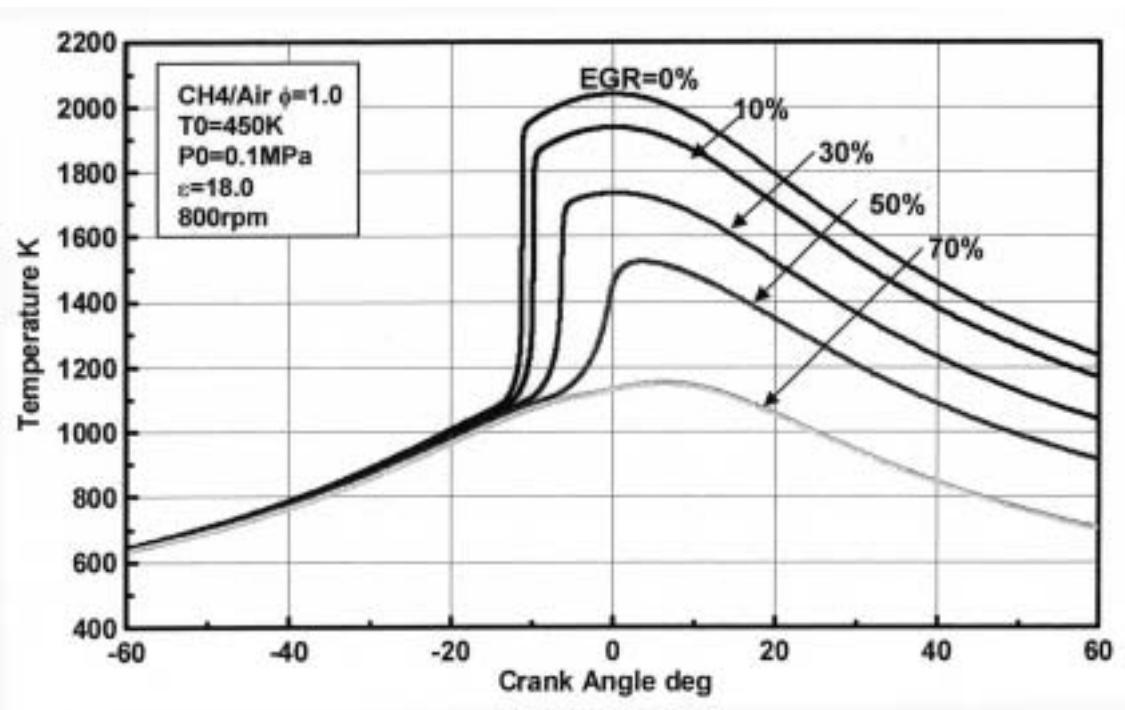


図5 - 3 2 温度履歴(EGR変化)

5-9-4. メタン燃料にH₂を添加した場合の燃焼

メタン - 空気の燃料当量比 $\phi = 0.5$ とし、吸気温度 500 K のとき水素を燃料に対し、0.5、1.0、2.0、5.0、10%と増加させてその燃焼特性を調べた。水素を 0.5%加えただけで燃焼速度は極めて高くなり、燃焼開始点もアドバンスされる。(図 - 5 - 3 3) 燃焼ガス温度は燃料増加分の影響で上昇する。(図 5 - 3 4)

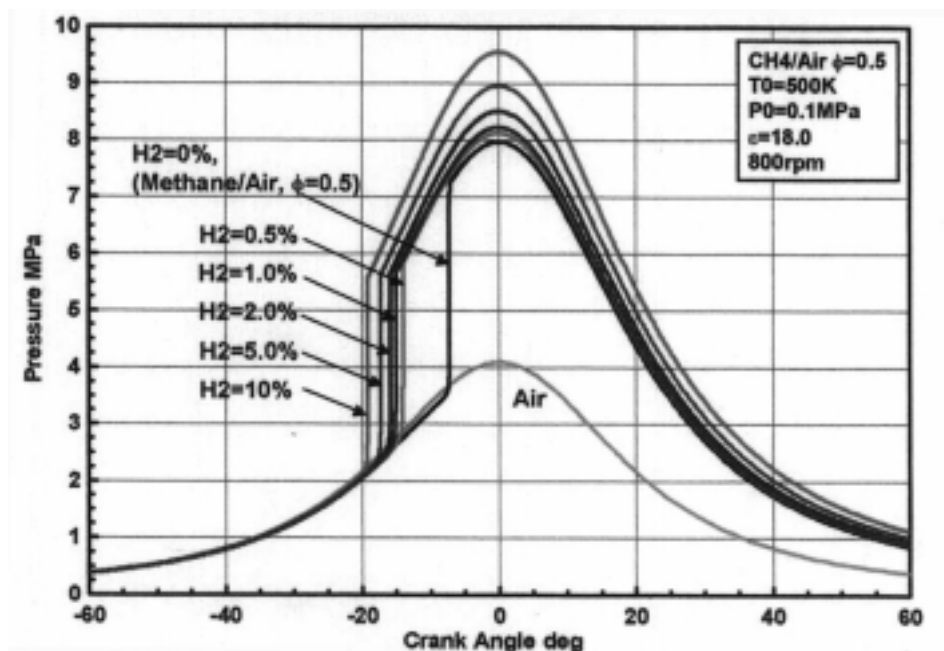


図5 - 3 3 CH₄にH₂を添加した場合の影響 圧力履歴

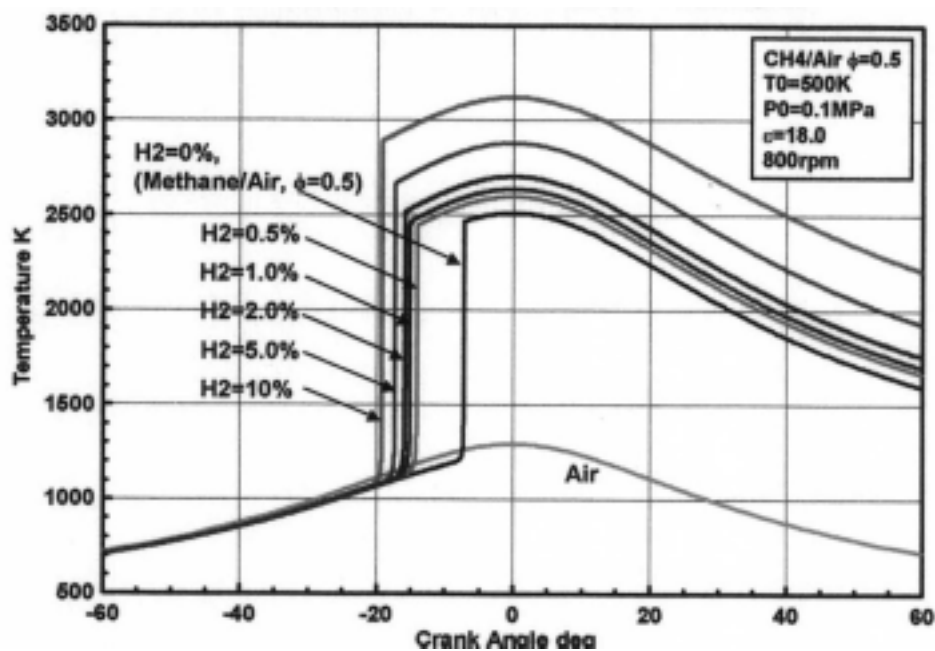


図5 - 34 CH_4 に H_2 を添加した場合の影響 温度履歴

5-9-5.メタンに CO を添加した場合の燃焼

メタン - 空気の当量比 $\phi = 0.5$ とし、吸気温度 500 K の状況で CO を添加したとき、燃焼は抑制される。 CO を 2% 加えただけで燃焼は大幅に遅れ、筒内圧が低下する。筒内温度の変化は 2% では少なく、 CO 添加量を 5% にすると着火しない。(図5-35、36)

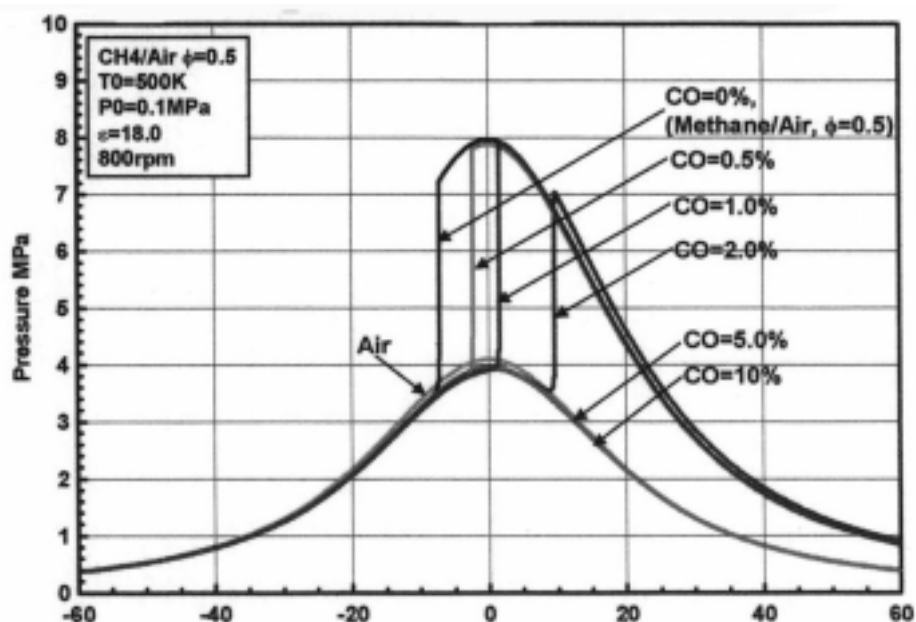


図5 - 35 CH_4 に CO を添加した場合の影響 圧力履歴

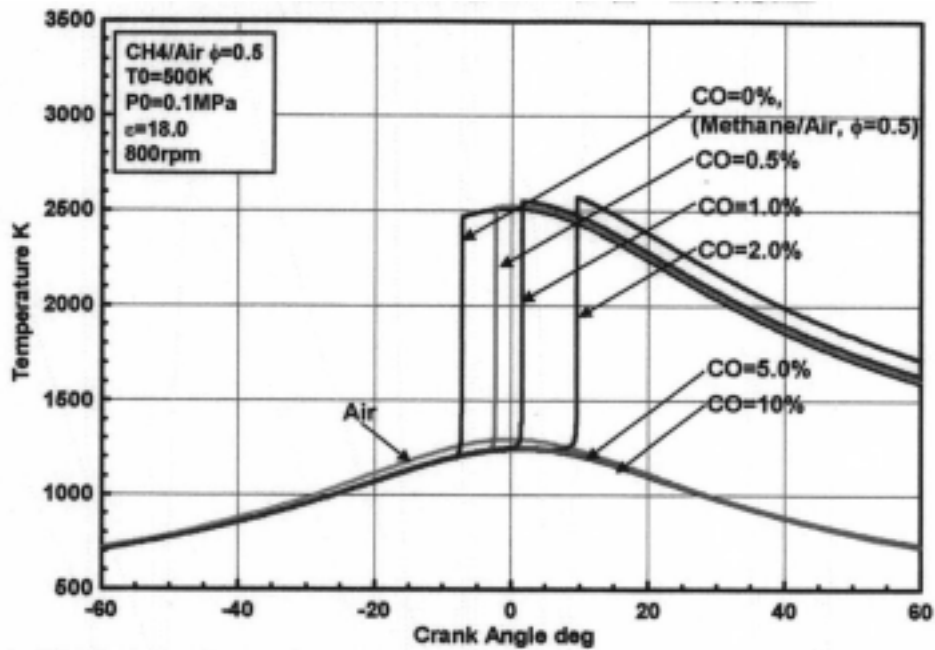


図5 - 3 6 CH_4 にCOを添加した場合の影響 温度履歴

5-9-6. 天然ガス改質エンジンでの着火と燃焼について

天然ガス改質エンジンの燃料条件を計算に入力し、燃焼状態を求めた。エンジンシステムについて図5 - 37に示し燃料成分、EGRを行った時のガス成分を図5 - 38に示す。

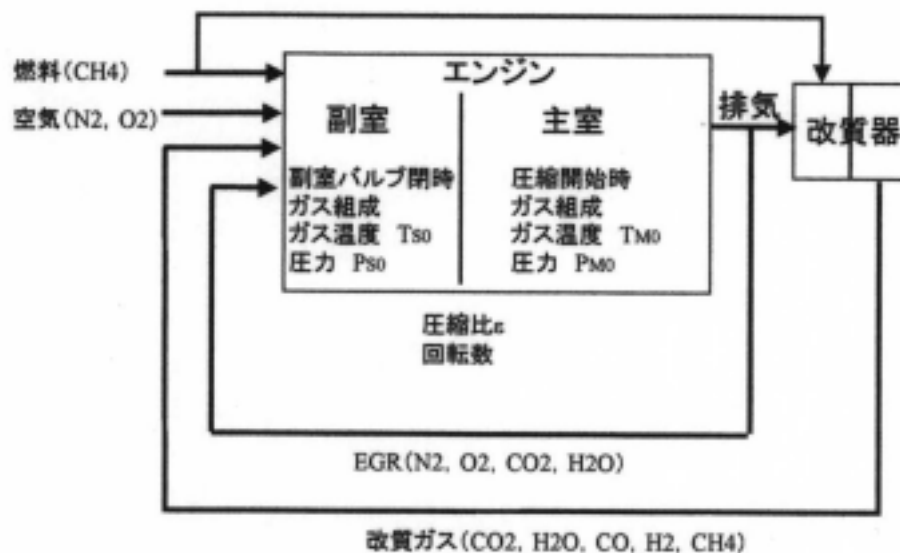


図5 - 3 7 天然ガス改質エンジンシステム



図5 - 3 8 主室における着火・燃焼

エンジン筒内での圧力変化、温度変化を図5 - 3 9、図5 - 4 0に示す。筒内温度がやや高いが性能的に見ると極めて高効率となる圧力線図を示している。EGR量の増加が必要である。

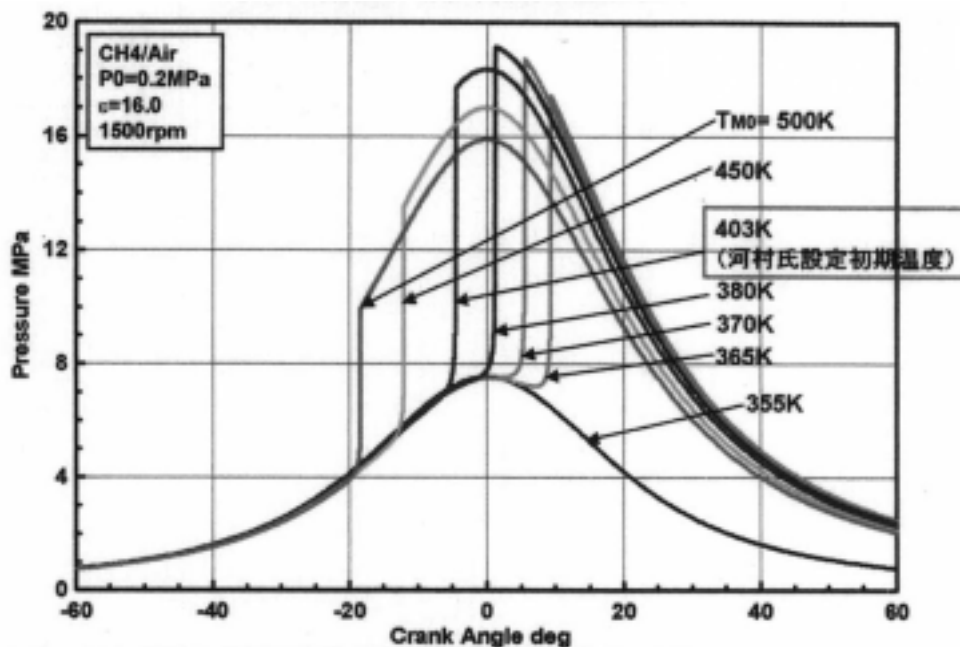


図5 - 3 9 圧力履歴(初期温度変化)

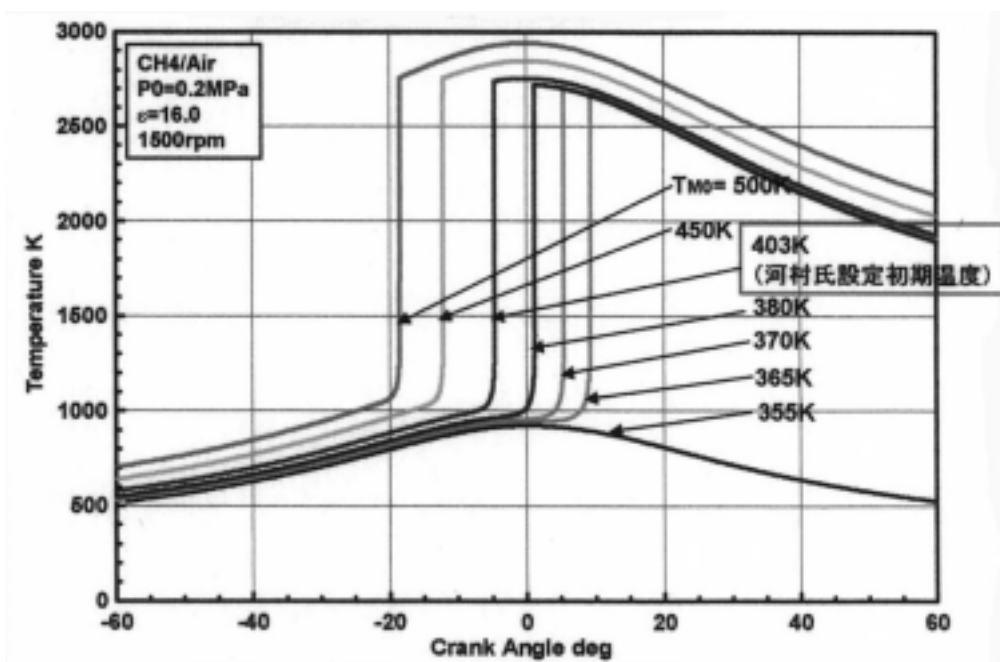


図 5 - 4 0 温度履歴(初期温度変化)

6. エンジンシステムの熱流検討と仕事量について

遮熱型天然ガス改質エンジンの開発では、全体システムのシステムを構成する個々の性能が十分発揮される事が重要であるが、それぞれのコンポーネントをどの様に組み合わせるのが重要な開発ポイントである。そこで、エンジンシステムを構成する改質装置、遮熱エンジン、排気タービン、蒸気タービン、熱交換器についてそれぞれの効率、条件について検討した。

検討項目は以下の様である。

- 1) 改質装置の作動温度、効率と置き場所
- 2) 排気タービンと蒸気タービンの作動温度、圧力効率と配置場所について
- 3) 熱交換器の特性と温度条件について
- 4) CNG遮熱エンジンの作動条件について

6-1. エンジンシステムの熱流と効率算定

改質装置では、 CO_2 の吸着、 CO_2 とメタンの触媒反応、 H_2O とメタンの触媒反応が行われる。 CO_2 の吸着では、その吸着材としてジルコニウム酸リチウムを用いた場合、約 350～500 で吸着反応を起こし、700 程で離脱する。

CO_2 とメタンの触媒反応では、900～700 で改質率 90%、700～550 で 60%の改質率が得られる。 H_2O （水蒸気）とメタンでは、600～500 で 90%、500～400 で 60%の改質率となる。

以上の仮定により検討を行った。

この改質装置の置き場所について改質装置を遮熱エンジンの直後に取り付ける場合、改質装置入口の排気ガス温度が 980 、熱交換器を通して CO_2 改質部温度 930～650 となり改質率 80%、 H_2O 改質部温度 650～600 で改質率 15%、合計して 95%の改質率となる。その結果、改質装置に入ってくるCNGの重量 25.6kg、発熱量 367.2kW のガスが改質によって 1.26 倍に増加し、副室供給分と合わせて 527kW に増加する。この状態では、改質に必要な熱エネルギーは豊富に存在する。

しかし、改質温度が高めで改質器にコーキング等が多量に発生する恐れがある。

改質器を出た排気ガスは、排気タービンに送られるが排気タービン部では入口圧力、0.35MPa、排気ガス温度 500 で、この条件でのエンタルピー128Kcal / kg、出口圧力 0.12MPa でのエンタルピー 75.8Kcal / kg、タービン効率 24～27%とすると、タービン仕事 34kW となり、排気ガス温度は 350 まで低下する。この排気ガスは、蒸気との熱交換器入口で 350 、出口部で 120 以下となる。

蒸気100kgは、エンジンオイル熱 50kW により飽和水が 42kW の熱を吸収して湿り蒸気に変換され、排気ガスとの熱交換器にて加熱気化され、300 の乾き蒸気になる。蒸気の一部 30kg は改質装置に送られ、蒸気タービンには 70kg が送られ、蒸気タービン入口圧力 1Mpa、出口圧力 0.0004MPa で吐出され、復水器に流入する。300 、1MPa の蒸気は、エンタルピー730Kcal / kg から 530Kcal / kg まで膨張し、約 14%の効率で出力 12kW を得る。

復水器には、未だ多量の熱量を持った湿り空気が送られるが、この熱を奪い、水に戻す為には、水道水又は海水で冷却するのが効果的である。

このシステムでエンジンには 28.4kg の C N G が送られ、コンプレッサーでは 0.2MPa、663 kg の空気と E G R 混合ガスが圧縮されエンジンに送られる。このコンプレッサー仕事は 80% の効率を持つブレードで 14kW の仕事を要す。

エンジンは改質器へ送られた 90% の燃料 25.6kg が 95% の改質率で改質された燃料として供給され、10% の C N G はそのまま副室に供給され合計熱量が 527kW となり、その熱エネルギーが燃焼室に送付される。エンジンの効率は熱効率 38%、排気損 46%、冷却損失 6%、フリクション 10% として軸出力は 200kW となるが、排気タービン入口圧 0.35MPa を得る排気仕事分 17kW は熱として消費されるので排気損に含まれる。以上を総合するとエンジン軸端の出力は 230kW となり、供給した C N G の熱量に対して 56% の性能となる。結果を図 6-1 に示す。

一方、エンジンの排気管に排気タービンを取付けその下流に改質装置を配置した場合の熱効率を計算する。改質装置入口の排気温度は 750 と推定されるので 775kg、750 の排気ガスが改質装置上流で C O₂ 改質に熱を与え、その熱落差が 280 であるので C O₂ 改質器出口温度は 470 、この間の改質率は 50% となる。改質器の受熱、吸熱側の温度差 50 とすると、H₂O 改質器の排気ガス側が 470 に対し、改質側では 420 となり、残りの燃料をこの温度帯で改質すると改質率は 65% となり、合計改質率は 82.5% となる。排気ガス出口温度は 375 となり、水蒸気作成の熱交換器に流入する。改質装置に送られた燃料 25.56kg の C N G は C O₂ との改質率 50%、H₂O との改質率 65% で改質すると燃料のエネルギーは増加し、副室供給量 40.8kW との合計 496kW となり、エンジンの軸出力 38%、排気損 46%、冷却損 6%、フリクション 10% とすると、軸出力 188kW なる。排気管出口の排気ガス温度 970 と計算されるので、燃焼ガスのエンタルピーが 248.3Kcal / kg、出口圧力 0.12MPa まで膨張仕事すると、エンタルピーは 169Kcal / kg となる。タービン効率を 24% とすると排気ガス量 755kg がタービンに対し、54kW の仕事をする。

改質装置を出た排気ガスは、蒸気作成熱交換器に送られる。入口部 370 の排気ガスは出口部で 120 になり、1MPa、100 、100kg の水を 320 の乾き蒸気に変換する。この蒸気は改質装置に 30kg、蒸気タービンに 70kg 送られ、蒸気タービン入口部ではエンタルピー 740Kcal / kg、出口圧力 0.0004MPa で 525Kcal / kg まで膨張仕事する。蒸気タービン効率 16% としてその仕事量は 15kW となり、排気タービンと蒸気タービン軸での仕事量の総計は 69kW となる。蒸気タービンから出た水蒸気は多量の熱量を有し、冷却水と熱交換し 50 の飽和水になる。

エンジンシステムでは、エンジンに 0.2MPa の E G R と空気の 663kg 混合体を送り、排気タービンでは 0.35MPa の排気圧を与えるので、プーストポンプ仕事 14kW (コンプレッサー効率 80%) が消費される。

又、蒸気タービンの水圧 1MPa を与える仕事量が 5kW であるので、これらを総計すると出力 235kW、効率 57.5% を得る事が出来る。検討結果を図 6 - 2 に示す。

図 6-3 には改質装置における C O₂ と H₂O 改質の温度範囲を改質器の前付け、後付けで比較した結果を示す。

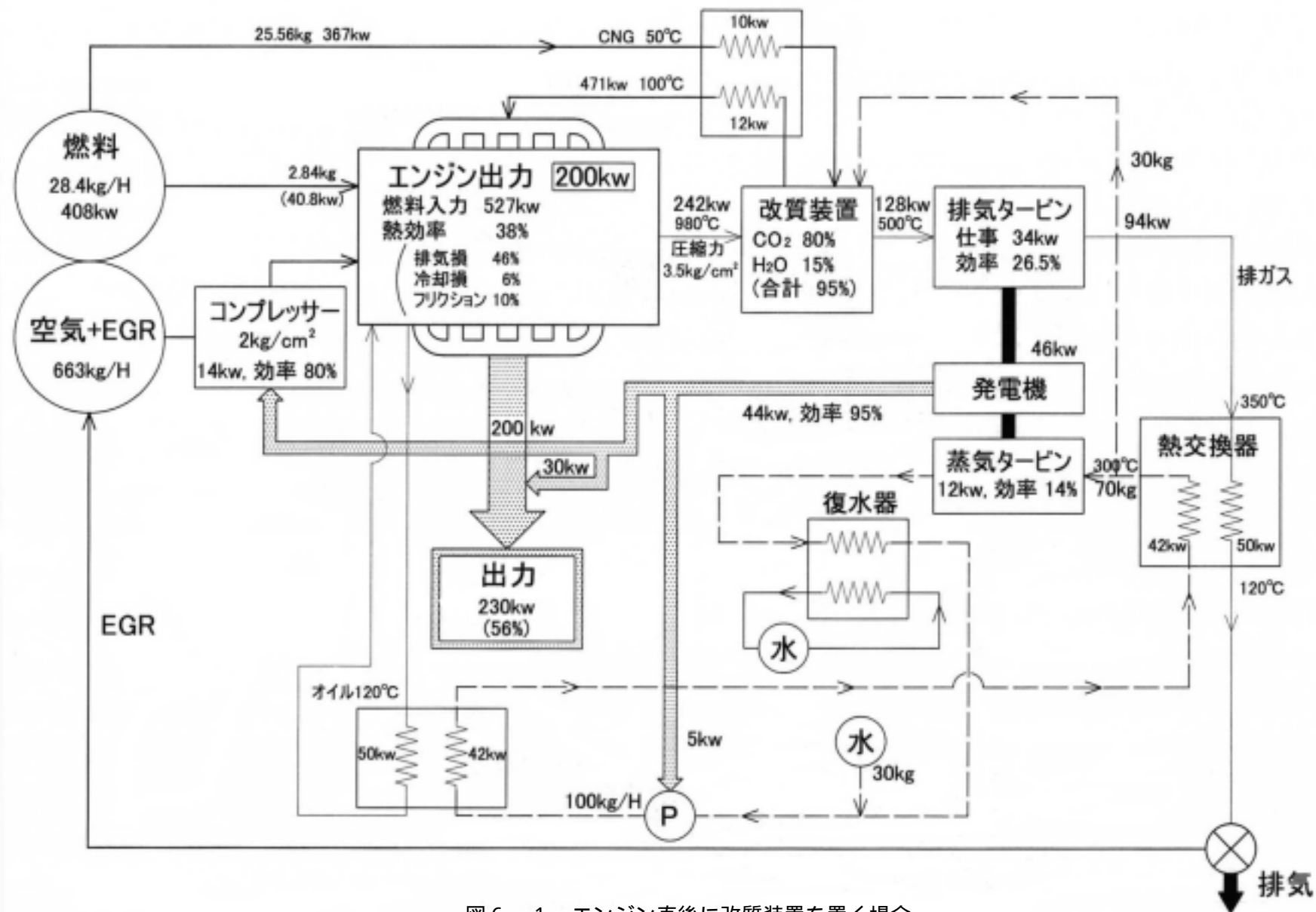


図 6 - 1 エンジン直後に改質装置を置く場合

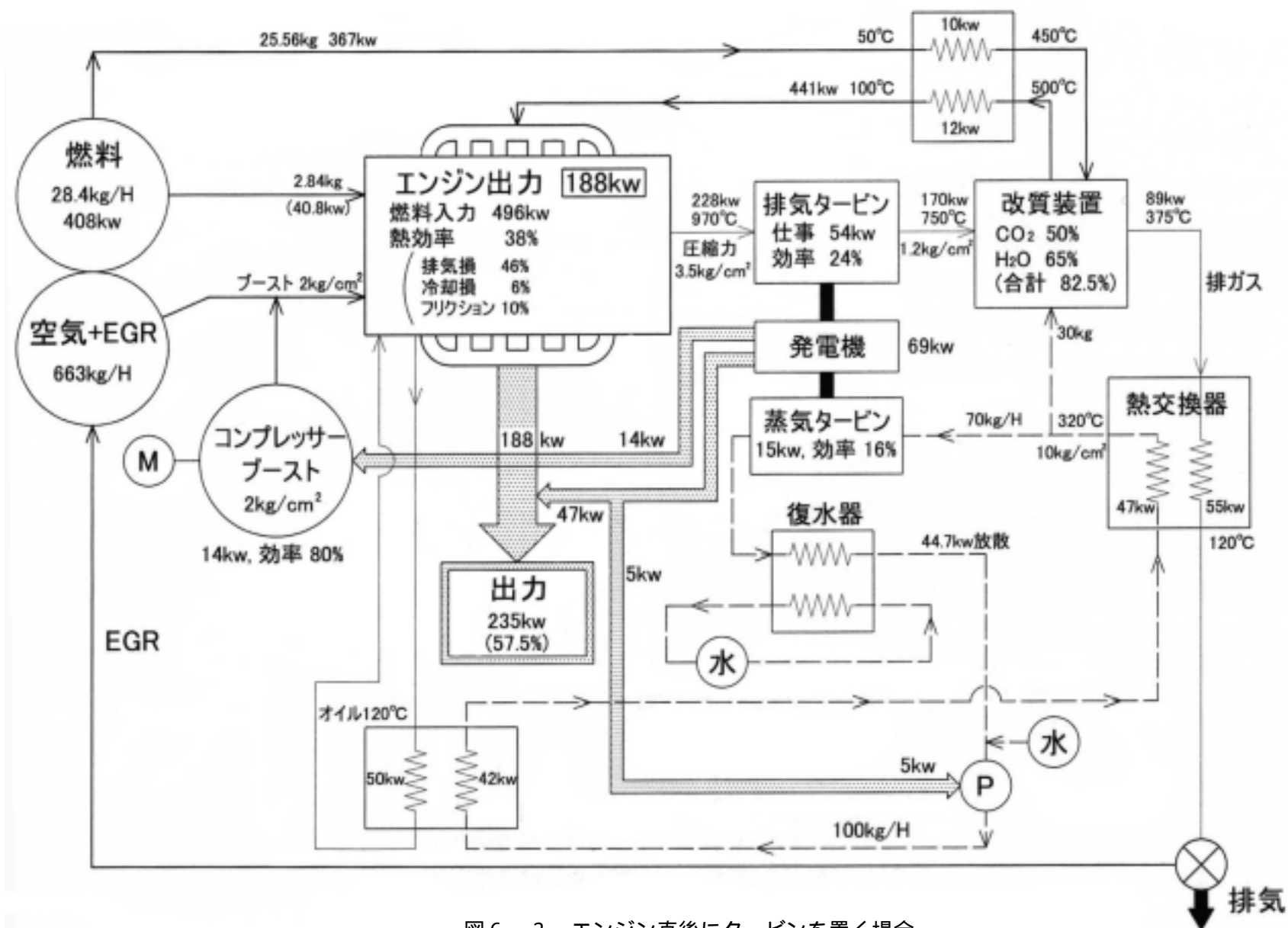


図 6 - 2 エンジン直後にタービンを置く場合

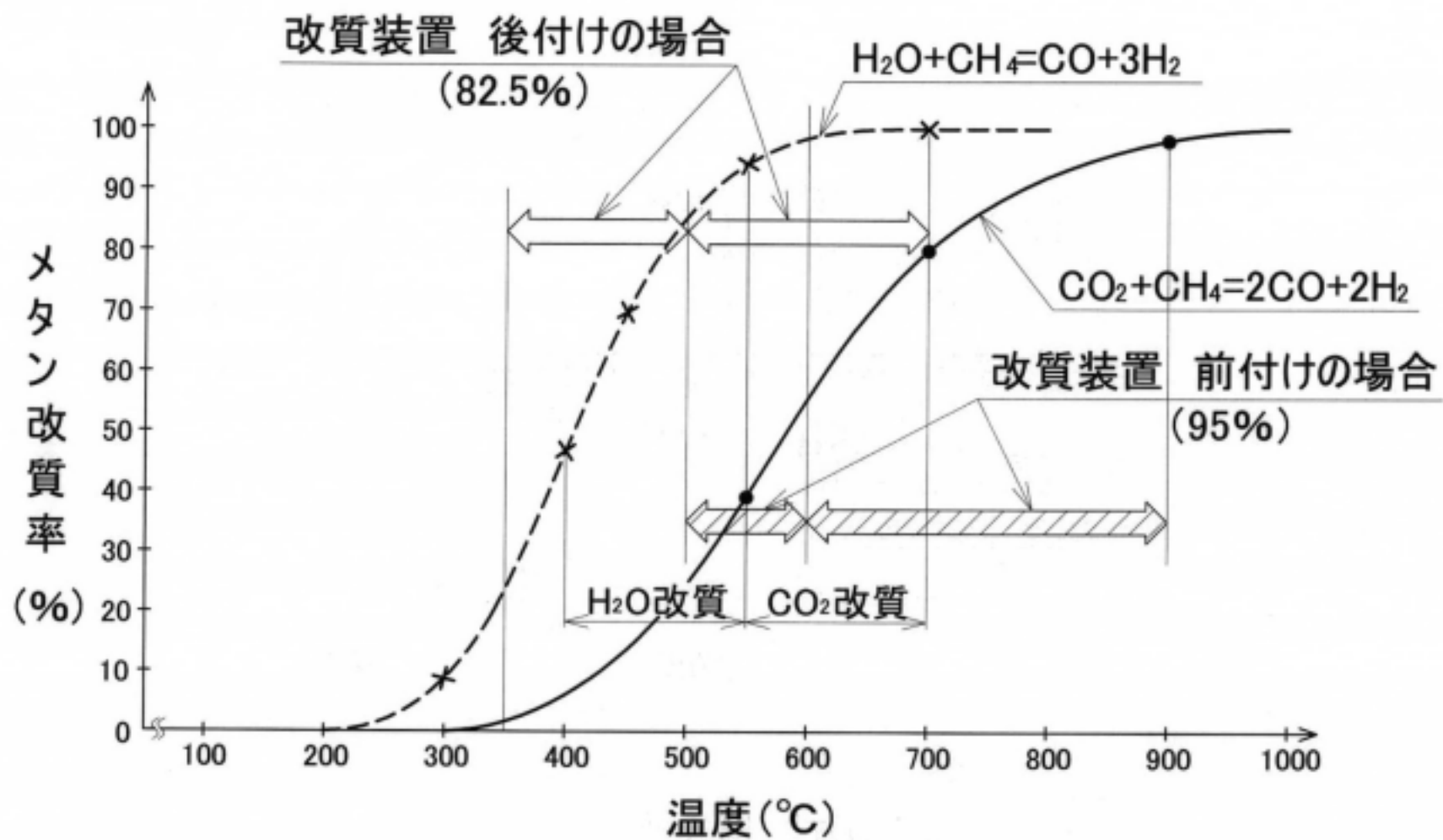


図 6 - 3 複合メタン改質装置による改質率

6-2. 改質装置の構造検討について

エンジンシステムの熱流計算を実施するに当たって改質装置の性能、大きさを検討する必要がある。エンジン排気管出口の排気温度を 980 とし、改質部のガス温度を 850 とし、熱交換部の構造について検討した。

まず、受熱部については排気ガスの熱流が多孔質材料に接触して熱を与え、多孔質材中心部付近の温度が 950 ほどになり、この熱が徐々に隔壁に伝導され、改質反応層に移動する。

多孔質材料の熱移動について受熱の熱伝達と熱伝導を微分方程式を用いて計算すると熱移動量が求まる。この計算について以下のような条件を設定する。

高温ガス多孔体温度： T_g	950
低温ガス触媒層の温度： T_0	820
多孔質材料から隔壁までの距離： σ_1	0.003m
多孔質材料の熱伝導率： λ	70W/m・k
放熱側繊維の足断面積： A	$0.38 \times 10^{-6} \text{ m}^2$
受熱側繊維の足断面積： A_x	$0.07 \times 10^{-6} \text{ m}^2$
放熱側の足の本数： M	20×10^4 本
受熱側の足の本数： N	40×10^4 本
放熱側足の外周長： S	$2.2 \times 10^{-3} \text{ m}$
熱伝達率： h	$100 \text{ W/m}^2 \cdot \text{k}$

(熱伝達率についてはこの改質層での熱流条件をレイノルズ数、プラントル数、ヌッセルト数を用いて計算すると $40 \text{ W/m}^2 \cdot \text{k}$ 程であるが改質層の表面では触媒による吸熱反応が発生するのでその効果を考慮すると $100 \text{ W/m}^2 \cdot \text{k}$ に修正しても良い。)

以上の条件で隔壁温度を計算すると

隔壁温度	: 915
改質ガス温度	: 820
熱流量	: 26.12 kW/m^2 となる。

必要な熱通過量は 76 kW であるので改質ガスの隔壁面積は 2.9 m^2 以上必要となる。

この計算により求めた伝熱面積を改質装置の伝熱面積と比較するとほぼ同一となるので本改質装置をこの面積により改質させるものとして開発を進める。この改質装置には以下の項目を含まないので、これらの項目は安全率として考慮する。

- ・多孔質材料を熱交換器に利用する場合、輻射熱を考慮してないのでこの効果が 2～3 割あれば効率はもっと上昇する。
- ・改質部の多孔質材料表面には触媒が附加され、化学反応によって吸熱が行われる場合、熱伝達率は大幅に大きくなる。(計算によると $300 \text{ W/m}^2 \cdot \text{k}$ 以上)

6-3. 改質装置の改質率の検討について

熱交換部の状況を検討すると改質ガスは排気ガスの熱を吸収して 820 程の高温となり、次々と反応が進み、平成 10 年度の試験結果では図 6 - 4 に示す様になり、約 80% の改質率を得た。

その改質ガスは改質の完了したガスと未完了のメタンガスが混合した状態で H_2O 改質装置に移行するので水蒸気改質層には高温ガスが流れ込み、改質が進行し、この改質層の多孔材部では伝熱温度まで反応が進んだ段階で熱面から吸熱して水蒸気改質が完了する。このプロセスを想定して改質率をグラフに表すと図 6 - 5 になるので、その改質率を算出すると改質率は 95% となる。改質装置には排気ガスの熱エネルギーが 114kW、水蒸気エネルギーが 2.5kW、CNG の加熱エネルギーが 10kW、 CO_2 加熱エネルギー 9kW、合計 135.5kW 投入され、120kW (改質 104kW、燃料及び残留ガスの廃棄エネルギー 16kW) が改質に費やされる。

以上の改質反応により、燃料改質装置をエンジンの排気管直後に接続した場合、燃料の熱エネルギーが 367kW から 471kW になってエンジンに流入する。

改質装置を排気タービンの後流に取り付けた場合、排気ガス温度 750 、受熱側多孔質コア部温度 720 、改質ガス温度 620 、 CO_2 改質量 50%、残部の 50% の CNG ガスが水蒸気と改質される。

水蒸気とメタンガスの改質では反応温度が 250 低く、平均ガス温度が 450 として従来の実験資料から作成した図 6 - 4、図 6 - 5 を用いて計算すると改質率は 65% となり、合計改質率は 82% となる。

改質装置には排気ガスの熱エネルギーが 81kW、水蒸気エネルギー 2.5kW、CNG 加熱エネルギー 10kW、 CO_2 熱エネルギーが 5kW、合計 98.5kW が投入され、改質ガスとして 74kW がエンジンに投入される。

6-4. 排気タービンの仕事量についての検討

エンジンの排気ガスからエネルギーを回収するため、排気タービンを何処へ取り付けるかについて高压の入口圧力が必要で出口圧力との熱膨張がタービン仕事になる。そのため、入口圧力を大きくするとエンジンではこの圧力で排気する時に生ずる仕事量が増加するので熱効率が悪くなる。

又、タービンでは排気ガスの I - S 線図で性能を予測することが簡単である。I - S 線図を見ると排気ガスが低温の場合、等圧力線が寝ていて、圧力膨張しても断熱落差が小さいが、高温になると立ってくるのでその断熱落差が大きく、仕事量が大きくなる。

燃焼ガスの I - S 線図では 0.35MPa、980 でのエンタルピーは 248.3kcal / kg、出口圧力 0.12MPa に設定するとこの時のエンタルピーが 169kcal / kg で、その断熱落差が 79.3kcal / kg となる。

ガスタービンには流体摩擦損失、後縁損失、二次流損失、があり、それらの損失を除いた有効効率を 78% とするとタービン軸出力は 54kW となる。この時損失は 15kW である。

タービン入口温度を 500 とすると 0.35MPa のエンタルピーは 125kcal / kg、出口圧力 0.12MPa ではエンタルピー 75.8kcal / kg となり、断熱熱落差 48.2kcal / kg となる。有効効率 78% とするとタービン軸出力は 34kW となる。

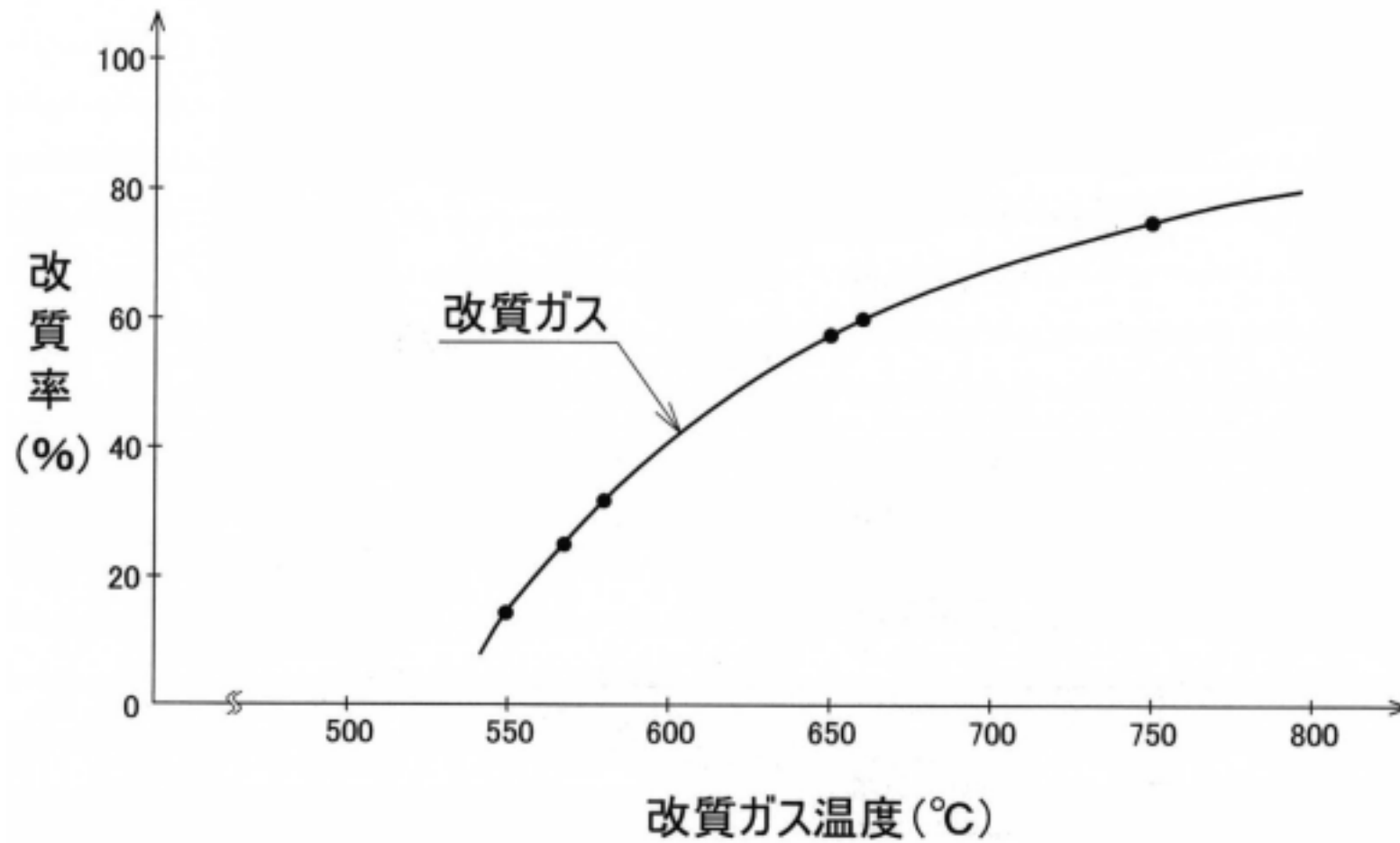


図 6 - 4 CO_2 改質率と温度

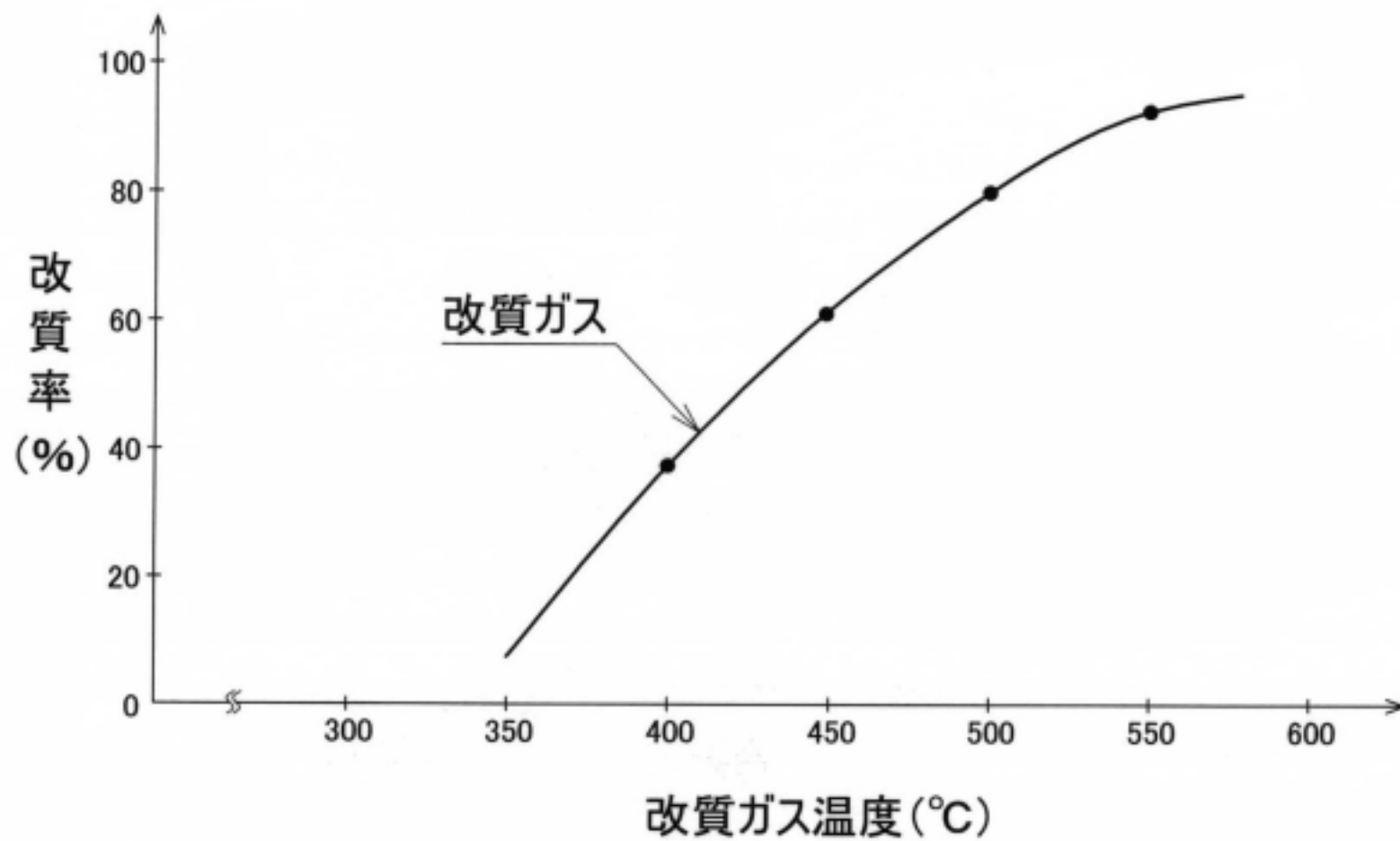


図 6 - 5 H_2O 改質率と温度

以上の検討から排気タービンをエンジンの直後に取り付けると排気ガス温度が高いため、タービン仕事が増加し、54kW の軸出力が得られ、改質装置の後に取り付けると排気温度が 500℃ まで下降し、タービン仕事が 34kW まで減少する。ここで有効効率について考えてみると通常のガスタービンではその効率が 82% 程度でこの値は相当精度良くマッチングされた値である。そこで、従来の試験結果から勘案して 78% の有効効率として計算した。排気ガス温度が低い場合、損失量は高温の場合より大きいので、この効果を考えると 500℃ の入口圧力の場合、タービン仕様は 29kW 程になる。

6-5. 蒸気タービンの仕事量の計算について

蒸気タービンは効率が余り良くないのでこのようなシステムの中で使用する例はあまり無い。

又、装置が大変複雑で蒸気発生装置と復水器がどうしても必要になる。そのため、これらの熱交換器装置が極めて小型に作る事が出来れば蒸気タービンを使う可能性が出てくる。本技術開発では金属多孔質を用いたコンパクト熱交換器を多用するため、熱交換器のサイズが極めて小さくなる。

そのため蒸気タービンを利用出来る可能性が大きくなったので、その開発を計画した。

蒸気タービンの設計では蒸気タービンの入口圧力が重要であるのでその検討を実施した。先ず、改質装置出口の温度が 350 ~ 375℃ に低下する。従って、排気ガスが熱交換器を通過する間に約 100 ~ 120℃ まで温度降下したとして吸収可能なエネルギーは 55kW、エンジンオイルの持っている熱エネルギーが 50kW であるとする。この熱量を吸収して乾き蒸気が作られなければならない。この熱量を用いて蒸気タービンを作動させるとエンタルピーは 700kcal / kg ほどが必要である。すると蒸気量は約 100kg が適当である。100kg、圧力 1MPa の飽和水を作動させるとエンジンオイルの熱を向流熱交換器にて吸収し、加熱され、温度 100℃ まで上昇し、徐々に気化し、排気ガス熱交換器に入っていく。排気ガス熱交換器の出口温度を 120℃、入口温度 375℃ とし、計算すると 320℃、1MPa の乾き蒸気が出る。この蒸気を蒸気タービンに送り膨張仕事させた後、復水器を用いて蒸気圧 0.0004MPa の圧力まで圧力降下させるとエンタルピーは 740kcal / kg から 525kcal / kg まで降下し、蒸気タービン効率 85% とし、計算するとその出力は 14.9kW となる。

エンジンの直後に燃料改質装置を取り付けると改質に消費される熱量が増加するので排気タービン後流の排気温度が 350℃ まで低下し、熱交換器から出た蒸気温度は 280℃ になる。すると飽和蒸気のエンタルピーは 720kcal / kg、圧力 0.0004MPa では 515kcal / kg で、蒸気タービンの軸出力は 12kW となる。

6-6. 蒸気タービンに用いる熱交換器

蒸気タービンが成立するためには排気ガスと蒸気の熱交換器が必要であるがこの熱交換器はサイズが余り大きいと、搭載性に問題があり使用できない。

圧力 1MPa の飽和水に熱を加えて行くと温度上昇と共に気化が始まるがエンタルピー 670kcal / kg の熱を受けないと乾き蒸気にはならない。100kg の水がエンジンの潤滑オイル熱を受熱すると 360kcal / kg までエンタルピーは上昇するがこの状態では殆どが湿り蒸気である。この高温飽和水をエネルギー回収装置である燃料改質装置、排気タービンを通過した後の排気ガスを水蒸気との熱交換器を取り付けると気化が始まり、約 670kcal / kg のエンタルピーの状態の乾き蒸気となり、乾き蒸気のまま 320℃ まで上昇する。この蒸気生成熱交換器の性能と構造について検討する。蒸気側入口ではその様体がほとんど水であるので、水の熱伝達率が 5000W / m²・K 程あり、排気側の熱伝達率

は $200\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{k}$ 程と計算される。乾き蒸気の状態では排気ガス、蒸気の熱伝達率はそれぞれ $200\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{k}$ 程なので排気ガスが蒸気に与える熱量を 47kW とすると、このうち 30kW が湿り蒸気の状態の熱移動であり、残りの 17kW が乾き状態での熱移動となる。多孔質材料の熱伝達、熱伝導の条件から計算式を用いてその伝熱面積を計算すると湿り蒸気側が 0.9 m^2 、乾き蒸気側が 0.9 m^2 程となる。その構造を計算より得た数値を求めて検討すると排気ガス通路の内径が 250 mm 、この管の内側に外形 40 mm の円筒管を 15 本以上配置し、細い円筒管には水蒸気を通過させる。排気ガスの通路には多孔質金属材料に穴を明け、その積層材に円筒管を通し、円筒間の内部には多孔質材が埋設された構造とする。また、水蒸気の通過する円筒間の内部は温度の低い上流側は湿り蒸気が通過するので多孔質材のメッシュが細かく、下流になるに従って、蒸気の流れとなるのでメッシュが粗くなるようにし、流速を上げ、熱伝達率を大きくする。以上の構造の熱交換器の大きさは外形 250 mm 長さ 1200 mm の中に収納できるのでコンパクトなエンジンシステムとすることが出来る。

6-7. エンジンシステムの熱効率の検討について

天然ガス改質エンジンの熱効率の算出は概説の項で殆ど記述したが、本節ではその詳細内容について報告する。改質装置については先ずエンジンの直後に配置した場合、ガスタービンに必要な入口圧力 0.35MPa が改質装置の排ガス通路に付加されるのでその耐圧構造が極めて難しくなる。

この場合、改質装置入口の排気ガス圧力が 0.35MPa 、排気温度 980 は金属材料にとって大変厳しい温度で、これらを構成する部材の強度上の保証が出来にくい。改質装置は伝熱効率を良くし、改質を効果的に実施することが必要で、そのためには排気ガスと改質ガスとの熱流をスムーズにすると共に隔壁面積を出来るだけ小さくし、放熱を少なくし、実用性を持たせなければならない。

本改質装置に水蒸気改質を複合させた理由は低温度での改質反応を期待したからで、例えば C O_2 の改質をさせた場合、図 6 - 4 に示すように排気ガス温度 750 を投入すると約 60% の改質が実現出来る。その時の排気ガス温度は 230 低下するので水蒸気側の改質率は図 6 - 5 により $60\sim 70\%$ になる。従って全体の改質率は 82.5% となる。

エンジンには全体燃料の 10% が副燃焼室に入り、 90% が改質装置に回ってくるのでその量は 1.59kmol 、エンジンの燃焼によって生ずる C O_2 は 3.68kmol 、E G R 率 20% とすると排気ガス中に含まれる C O_2 は 4.41kmol 、改質に必要な C O_2 は C N G の 2.3 倍であるからその量は 3.68kmol となる。即ち、排気ガス中に含まれる C O_2 を 80% 以上補足しなければならない。この条件が整うと改質装置では燃料が 367kW 流入し、改質反応により 441kW に増加する。

副室には全燃料の 10% が導入されるのでその燃料分を加えると 482kW 、ブースト圧力を上昇させるコンプレッサー仕事加わり、総入力 496kW となる。通常のこのクラスの排気量のディーゼルエンジンではその熱効率が 42% ほど有るが、本エンジンシステムでは熱効率を 38% としてブースト圧力を上昇させる仕事を燃料入力に加えた。

排気ガスへの損失は 46% とし、燃焼室には空気 663kg 、燃料 28.4kg 、改質時に改質燃料と一緒に入ってくる二酸化炭素と水蒸気が 83.6kg 加わり、排気ガス総計量は 755kg となるのでその排気ガスがタービンに仕事をし、所定の出力を出す。ガスタービンでは入口温度、圧力が高いほど断熱熱落差が大きく、タービンの流体摩擦損失などはタービン固有の値であるので排気温度が 1000 以上では 82% ほどであり、 700 では 70% ほどになる結果が出ている。従って、排気タービンは出来るだけ高温領域で使われることが望ましく、エンジン出口に排気ガスタービンを取り付けるほうがシス

テムとしての纏まりが良い。

6-8. 燃料改質装置の熱流に関する詳細検討結果について

燃料改質装置の設計には多くの要素があり、それらの総合的機能のバランスが取られなければならない。まず、二酸化炭素の吸着では排気ガス中から二酸化炭素を回収吸着させ、改質させる事は作動流体が内部循環するので効率が向上し、改質に必要な他の流体を加える事が無いので装置の簡素化が出来る。例えば、水蒸気を改質流体に選んだ場合、多量の水を供給しなければならないばかりか、水とメタンの反応では反応に必要な水蒸気の作製に多くの熱量を必要とする半面、その改質ガスの発熱量の増加が二酸化炭素との改質反応により出来たガスと比較し、十数%小さい。従って、今回の改質装置の研究開発では二酸化炭素の吸着、離脱、改質を如何に多くするかの研究に特化することにする。

又、改質装置、 CO_2 吸着、離脱装置とも、その反応は加熱による熱エネルギーに依存している。従って、熱を与える熱交換器の機能を併せ持たないとこの装置は成立しない。

一方、 CO_2 吸着、離脱装置は二つの機能が連続して発生し得ないので同一の機能を持った二つの装置を用い、一方で吸着、他方で離脱を行わせる機能を交互にさせないと吸着、離脱をさせる事が出来ない。

以上の内容を考え、改質装置のそれぞれの装置機能について以下のように検討を行った。

6-8-1. CO_2 吸着量について

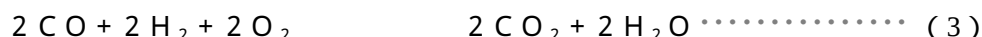
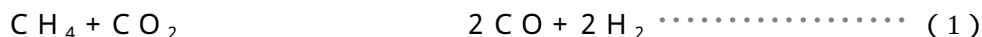
燃料改質装置の設計については、単なる実験装置を完成させるのではなく、出来るだけ実用化させる装置として考え、種々の条件を考慮した結果として次の様な条件について検討する。

- (1) 燃料改質装置は強度、構造、改質反応の効率上の観点から判断し、内圧の低い排気タービンの下流に設置する。(図 6-2)
- (2) CO_2 の吸着は、 Li_2ZrO_3 又は Li_4SiO_4 等の材料との化学反応を用い、低温度で化学的吸着反応、高温での離脱により CO_2 の回収を計る。
- (3) 改質装置の小型化を極力実施し、実用モデルとする。

以上の条件を基に設計検討を実施する。

初期検討として CO_2 の吸着、離脱をどの様な方法で実施するか計算を行った。 CO_2 の吸着、離脱作用は、350 ~ 500 で Li_2ZrO_3 による化学反応により吸着し、700 程で離脱する事を前提に検討した。

改質エンジンでの燃料改質と燃焼では、次の様な反応を繰り返す。



改質エンジンでは、CNGの主成分であるメタンと CO_2 とは先ずその全量の 50%、次いで残りのメタンと H_2O とが反応し、残りメタンの 65% (CO_2 改質後で換算すると 32.5%) が改質され、残部は CH_4 がそのまま残り、 CO 、 H_2 、 CH_4 を含んだ燃料が供給される。

改質燃料、メタン共、1モルの燃料に対して2モルの酸素を必要とするので、供給空気は燃料の約10倍となる。

改質燃料は上記改質割合によって計算すると40m³のC H₄では、

C O 47.7m³

H₂ 71.1m³

C H₄ 10.3m³

に変化し、エンジンに供給される。この燃料が酸素濃度16～18%、ストイキ状態で燃焼すると燃焼後のガス組成はEGR量：17%として

N₂ 417m³

C O₂ 72m³

H₂O 114m³

となる。

C O₂とC H₄の反応では、C H₄：1モルに対し、C O₂：1モルが反応するが、従来の結果からC H₄：1モルに対し、2.3倍以上のC O₂を供給すると反応が促進される。従って、改質器に供給されるメタン燃料の3分の2が最初のC O₂改質に参加すると仮定すると25m³のメタンガスがC O₂改質層に接触し、そこに存在して反応を促進させるC O₂量は25×2.3=57.5m³となる。一方、排気ガス中には72m³のC O₂が含まれているので、C O₂の吸着効率を80%以上にすれば改質に必要なC O₂を供給出来る。従って、量的には十分なC O₂が存在するので吸着反応を迅速に実施させ、その量を十分に得ることが今後の課題である。

6-8-2. C O₂吸着器の容量について

C O₂吸着器はC O₂と化学反応する物質が多孔質材の表面に分散され、排気ガスと接触し、化学反応し、選択的にC O₂が固定、吸着され、その多孔質材が隔壁を隔てた逆側の集熱部材からの伝熱を受けて加熱された状態で吸着C O₂が分離、離脱される機構を考えた。この特性を満足させるためにはC O₂の吸着器の吸着部分は比表面積の大きい多孔質金属材を用いるものとする。

C O₂吸着は、効率が良く、反応速度が速く、耐久性の良い吸着器を準備する必要があるが、次の点に留意する。

- (1) C O₂吸着器は、出来る限り小型が良い。
- (2) C O₂吸着器は、吸着・離脱を繰り返すので、吸着・離脱の反応温度は、ある程度温度差があった方が良い。
- (3) C O₂吸着器はC O₂吸着部と伝熱部が隔絶されていて、吸着部に十分のC O₂が吸着され、排気ガス中の他成分は排泄され、伝熱により濃度の高いC O₂が分離される方が良い。
- (4) 吸着・離脱のサイクルを反復するために熱容量が小さい方が良い。
- (5) 1サイクルの時間は、3～10分が良い。

以上を踏まえ、先ず、実用に供することの出来る容量、熱伝導面積、吸着面積、反応時間等を算出し、C O₂吸着器の設計検討、図面作成資料の検討を実施すると以下の通りになる。

先ず、1サイクルは加熱時間：40秒、反応時間：3分とすると、3.7分である。そこで、1時間当たりの吸着C O₂ガス量から吸着器の容量を求めるために1回あたりの容量を求める。

$$\frac{60}{3.7} = 16.2 \text{ 回 / 時間である。従って、1 つの吸着器では、}$$

$$\frac{57}{16} = 3.56 \text{ m}^3 \text{ の } \text{C O}_2 \text{ を吸着する反応層容量が必要となる。}$$

吸着材体積：L、吸着材被膜厚さ：0.2 mm、吸着率 400 倍、多孔質比表面積：1700 m²/m³として計算する。

$$L = \text{長さ} \times \text{幅} \times B$$

$$3.56 = 0.30 \times B \times 0.50 \times 1700 \times 0.0002 \times 400$$

ここで、多孔質材の幅：0.3m、長さ：0.5m、吸着多孔材の厚さ：B m、として吸着材の厚さを計算すると、B = 0.17mとなる。従って、多孔質材の厚さは 17 cm以上必要である。

次いで、上記吸着器の熱容量と昇温時間を計算すると下記の様になる。

多孔質材の比熱：0.45kJ / kg・K、比重：0.4gr / cm³、吸着器エレメントの全幅を 28 cmとすると、熱容量 Q_{co} は

$$Q_{co} = 30 \times 28 \times 50 \times 0.4 \times 0.45 \div 1000 = 7.56 \text{ kJ / k}$$

$$7.56 \times 350 = 2646 \text{ kJ} \quad (\text{吸着時温度 } 350 \quad \text{、離脱時温度 } 700 \quad \text{とする。})$$

燃焼ガス比熱：1.12kJ / kg・k、通過ガス量：775kg / H、通過ガスと吸着器の平均温度差：175 とすると

$$2646 = \frac{775}{60} \times 1.12 \times 175 \times t \text{ (分)}$$

t = 1.045 分となるが、排気ガスの温度は 750 であるので、C O₂の離脱が始まる 700 には約 40 秒で到達する。

6-9 . 改質装置の熱エネルギーの流れ

改質装置での熱の流れを詳細に検討し、その構造を以下の如く検討した。(図 6-6)

排気タービンから 750 、775kg の排気ガスが改質装置の上流に配置した C O₂吸着器に先ず流入すると、C O₂吸着装置と C O₂を加熱するために 15kW のエネルギーを要し、改質器には 155kW、排気ガス温度 690 の排気ガスが流入する。ガス側は 700 の C O₂ : 57kg、300 の C H₄ : 25.56kg が流入する。

改質装置を十分に機能させるためには、C O₂の改質反応が最も盛んな 600 以上にするために、改質器入口温度を 750 にする必要がある。このため、排気ガスの熱エネルギーを改質装置に振り向けるために、排気ガスタービンの仕事を減らすことを検討した。排気タービン入口圧力を 0.35MPa とし、排気タービン出口以降の損失を大きくし、排気タービン出口圧力を 0.14MPa にすると排気出口温度は 800 となり、C O₂吸着装置入口温度が 50 上昇、C O₂吸着装置出口温度は 750 となり、燃料改質装置入口温度は 750 近くになる。

しかし、この計算では、ネガティブな検討をする事とし、初期条件である排ガス温度 750 とし検討を進めると改質装置には、700 に加熱された C O₂ : 57kg (11kW) と 300 程度に加熱された C N G が導入される。

排気ガス流入通路では、690 程の排気ガスが流入し、C O₂改質触媒器にて熱交換する。

C O₂改質装置では、C N G総量の約 50%が改質されると(上流に改質装置に供給される全量の 67%が導入されるとするとその 80%以上が改質される必要がある) C N G : 1 モルに対し、必要な改質エネルギーは、59760kcal であるので 50%改質熱量は次の様になる。

$$1.6 \times 0.5 \times \frac{59760}{860} = 55.6\text{kW}$$

又、メタンは 300 で流入するので、700 に加熱されるために約 6.5kW のエネルギーを必要とするが C O₂が 11kW の熱を持ち込むので改質後では 104kW となり、530 の C O、H₂がそれぞれ 1.6 モル、未改質の温度 530 の C N G : 0.8 モル存在し、H₂O改質触媒器に流入する。排気ガス側では改質により熱が吸収され、約 470 の排気ガスが H₂O改質器の入口に存在し、吸熱反応で温度低下する。H₂O改質器側では、C O₂改質で残った 0.8 モルの C N Gが改質器に入り、約 65%が改質される。

熱量について計算すると、C H₄と H₂Oとの改質熱、H₂Oが 300 から 400 になる熱、C O₂が持ち込む熱、C H₄が持ち込む熱がそれぞれ 30.2kW、2.5kW、- 4.5kW、- 1.5kW (マイナス記号は持ち込み熱)となり、H₂O改質器で 26.7kW の熱が消費され、水蒸気熱交換器側に 89kW が供給される。

C O₂吸着器では、吸着装置の加熱に必要な熱が 15kW であるが、これは吸着作用の時に排気ガスに与えられるので、89kW の熱が水蒸気熱交換器に流入する。

以上の状態を図に示すと図 6 - 6 の様になる。

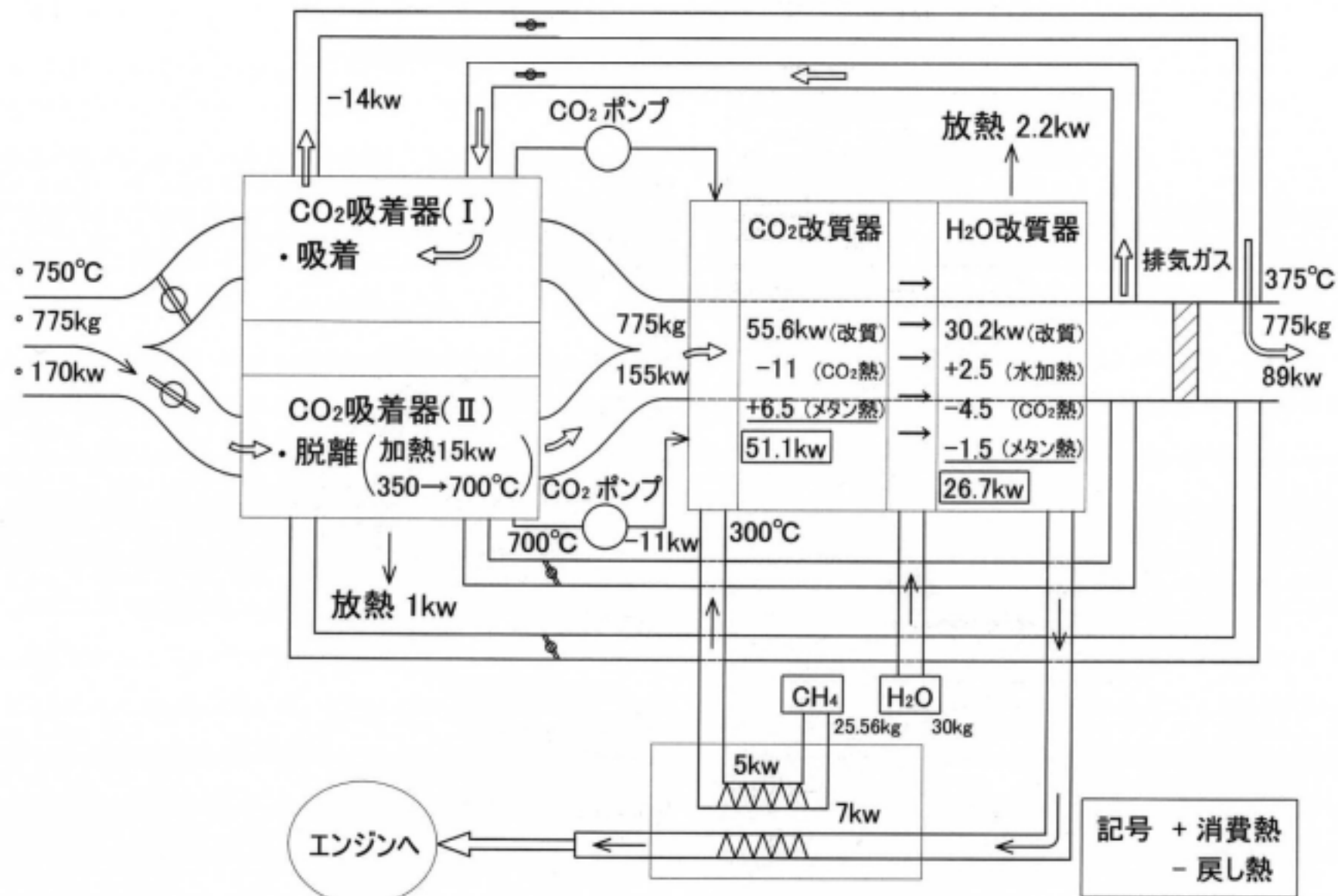


図 6 - 6 改質装置の熱の流れ

6-10．改質装置の熱交換性

従来提案されている燃料改質装置は、燃料改質の触媒担体と受熱エレメントの熱流について十分に検討されていなかった。即ち、一般にはパイプの内側に触媒装置を封入し、外側に高温ガスを通すような方式の改質装置であった。この方式では受熱側ではパイプの外側から熱が伝わり、内側の触媒装置を空気などの気体を通して加熱するのでその効率はすこぶる悪い。この方式では熱通過率は $20 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ 程度であり、非常に大きな熱通過面積を必要とする。そこで本計画では熱通過率を 10 倍以上に改善し、それに伴って本体の容積を大幅に減少させようとするものである。

改質装置は熱交換器の性能如何によって、大きさが大幅に異なるので、その熱交換性能を検討する必要がある。これまでに多孔質材の熱伝達率についての計算を実施し、排気ガス流速が 25 m/s では熱伝達率が $170 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ 、流速 10 m/s では $95 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ であることを確かめた。

大きさを出来る限り小型にするために流速 25 m/s になる様に通路面積を決めると、改質器の熱通過率は $250 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ 程度となる。多孔質材を熱交換エレメントに用いると、受・放熱側の温度差が小さくなるので、排ガス側と改質側の温度差 50 とすると、 CO_2 改質部の伝熱量 55.6 kW を熱交換するため必要な伝熱面積 A は次の通りとなる。

$$55.6 \times 1000 (\text{W}) = 250 \times 50 \times A$$

$$A = 4.45 \text{ m}^2$$

この伝熱面積を X 枚のプレートでまかなうとして 1 枚のプレートを $550 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$ とし、その枚数を計算すると $X = 20$ 枚（改質器幅： $420 \text{ mm} \sim 310 \text{ mm}$ ）となる。

従って、改質器の熱交換部はプレート面積が十分満足していれば良く、改質器のエレメント部の厚さを 5 mm 、熱交換エレメントの厚さ 5 mm 、隔壁厚さを 0.5 mm とすると改質器の全幅は 220 mm となる。

一方、長さ方向、高さ方向をそれぞれ 450 mm 、 250 mm と小さくすると 40 枚必要となり、全幅は 420 mm となる。

一方、水蒸気側について計算すると、伝熱量： 26.7 kW 、熱通過率： $250 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ 、受・放熱側温度差： 50 とし、熱通過面積を計算すると必要熱通過面積は 2.13 m^2 となり、1 つのエレメント幅： 10.5 mm では、プレート長さ： 260 mm 、幅： 400 mm 材を 20 枚積層する事になる。エレメント厚さ： 15.5 mm では、長さ方向を 200 mm とする事が出来る。エレメント厚さ： 10.5 mm ではプレート長さ： 200 mm 、高さ： 250 mm 、幅： 420 mm となる。

エレメント厚さ	CO_2 改質器	H_2O 改質器	全 長
熱交換器：10 mm 改質器：10 mm	長さ：550 × 高さ：440 × 幅：420	長さ：260 × 高さ：400 × 幅：420	810 mm
熱交換器：5 mm 改質器：10 mm	長さ：550 × 高さ：440 × 幅：310	長さ：200 × 高さ：400 × 幅：420	750 mm
熱交換器：5 mm 改質器：5 mm	長さ：450 × 高さ：250 × 幅：420	長さ：200 × 高さ：250 × 幅：420	650 mm

6-11．改質装置の触媒機能について

従来の研究より CO_2 改質の SV 値は 10000 h^{-1} 以下である事が知られている。

流入ガス量は CH_4 : 36 m^3 、 CO_2 : 56 m^3 、合計 : 92 m^3 であるので、必要な触媒容積は、 0.0092 m^3 である。

熱交換器として検討したエレメント厚さ : $5\text{ mm} \times 450\text{ mm} \times 250\text{ mm}$ 40 枚での触媒容積は 0.0225 m^3 で SV 値の 2.5 倍となり、触媒量は十分な値を持ち得る。

逆にこの触媒装置では SV 値を 4000 h^{-1} まで小さく出来る可能性がある。

H_2O 改質器の容積は従来用いられている SV 値が 115000 h^{-1} であるので、メタン流量と H_2O 流量をそれぞれメタン : 18 m^3 、 H_2O : 38 m^3 とすると、触媒は $4.9 \times 10^{-4}\text{ m}^3$ が必要量であり、熱交換器で求めた触媒容器の大きさが 0.01 m^3 であるので、約 20 倍と大きく、触媒装置としては十分な大きさである。逆に触媒の SV 値は 5750 h^{-1} まで小さく出来ることになる。

6-12．まとめ

連続式改質装置を成立させるために種々の検討を実施した。本改質装置は出来るだけコンパクトに製作したい、エネルギーの有効活用を図りたい、改質効率を向上させたい、機能を簡素化したい、等の要求特性を満たすための検討を進めた。その結果以下のことが判った。

- (1) 改質装置を出来るだけ簡素化させるためには CO_2 の吸着、離脱装置を 2 個並列に並べ、改質装置は連続作動させるように単一容器とする方法が望ましいことが判った。そこで以下の項目では上記装置を前提に検討した結果を述べる。
- (2) CO_2 を排気ガスから吸着するためには吸着、離脱の 2 つの動作を反復させなければならず装置の 2 連化が必要である。
- (3) CO_2 の吸着のためには CO_2 吸着材の量が吸着器の大きさを決め、吸着のサイクルを 3 ~ 5 分に設定するとその吸着器全体の大きさは長さ $460\text{ mm} \times$ 幅 $250\text{ mm} \times$ 高さ 300 mm となる。
- (4) CO_2 改質装置の大きさは熱交換器の隔壁面積で決まり、最小に設定出来ても長さ $450\text{ mm} \times$ 高さ $250\text{ mm} \times$ 幅 420 mm となる。この時、 SV 値は 4000 h^{-1} と、極めて小さな値となり、性能の向上が期待できる。
- (5) H_2O 改質器の大きさは熱交換器の隔壁面積で決まり、最小大きさを長さ $200\text{ mm} \times$ 高さ $250\text{ mm} \times$ 幅 420 mm となる。この時、 SV 値は 5750 h^{-1} となり、通常値の $1/20$ となる。
- (6) CO_2 吸着は 350 ~ 500 ほどで化学反応させ、700 で離脱させる。吸着時間は 4 分ほどで離脱は温度上昇に 40 秒、離脱に 3 分ほどの時間を要する。
- (7) 排気ガスの熱エネルギーは改質装置の作動に十分でなく、必要に応じてタービン仕事の一部の熱を回すことになる。
- (8) 改質装置の構造は平板の両面に多孔質材を溶着させ改質層側はアルミナコーティングと改質触媒を付着させ、熱交換側は銅、銀等のメッキを行うと効果的である。
- (9) 改質層側は 2 つの多孔質板を重ね合わせ、隔壁を延長させて包みこむ箱型構造とし、改質ガスはこの密封箱の中を行き来する。
- (10) CO_2 離脱サイクルで必要とされる昇温熱は排気ガスの吸着時に排気ガス側に流入するが後流にある熱交換器で利用されるので損失にならない。

(11) 改質装置の最小大きさは長さ 1500 mm × 幅 575 mm × 高さ 400 mm に納まる。

以上の設計検討を基に設計図面の作成を行った。本設計図面は従来の回転式と異なり、バルブ切り替え式改質器とした。図面の概要構造について下記に説明する。(図 6 - 7)

1. 排気ガスは熱回収タービン装置より出て、 CO_2 吸着、離脱装置 側の集熱エレメントを通り、高温の熱エネルギーを伝熱し、ジルコニウム酸リチウムのコーティング層に熱を移動させ、 CO_2 の吸着された多孔質体から CO_2 を分離させる。
2. CO_2 吸着器を出た排気ガスは燃料改質装置の排気ガス通路側に流れ込み、改質により熱エネルギーを奪われ、改質装置の下流から流出し、逆流して CO_2 吸着装置 側の CO_2 吸着層側に入る。 CO_2 吸着が終了した排気ガスは改質装置の出口に流れ、熱交換器に流れ出る。
3. CO_2 吸着装置 の吸着層側では CO_2 が分離され、充満しているので CO_2 導入弁が開放され、遠心ポンプにより CO_2 が改質装置の上流側に流れ込む。
4. CO_2 流入部には CNG 導入口が設けられていて、 CNG も同時に改質触媒層に流れ込み、改質反応が進行する。
5. 改質装置では排気ガス通路から移動してきた熱流により改質が進行し、下流に設けられた H_2O 改質層に未反応 CNG 、 CO 、 H_2 、 CO_2 の混合ガスが移動する。
6. H_2O 改質装置には 300 程に過熱された水蒸気が導入され、未反応 CNG と触媒の作用により反応し、改質される。
7. 改質された燃料の成分は未反応 CNG 、 CO 、 H_2 、 CO_2 、 H_2O の混合体としてエンジン側に送られる。エンジンでは吸気管を通してホモジニアス混合気としてシリンダーに供給される。
8. CO_2 吸着器の動作は所定時間毎に排気ガス導入弁の作動によって切り替えられる。

以上の動作によって燃料は連続的に改質される。

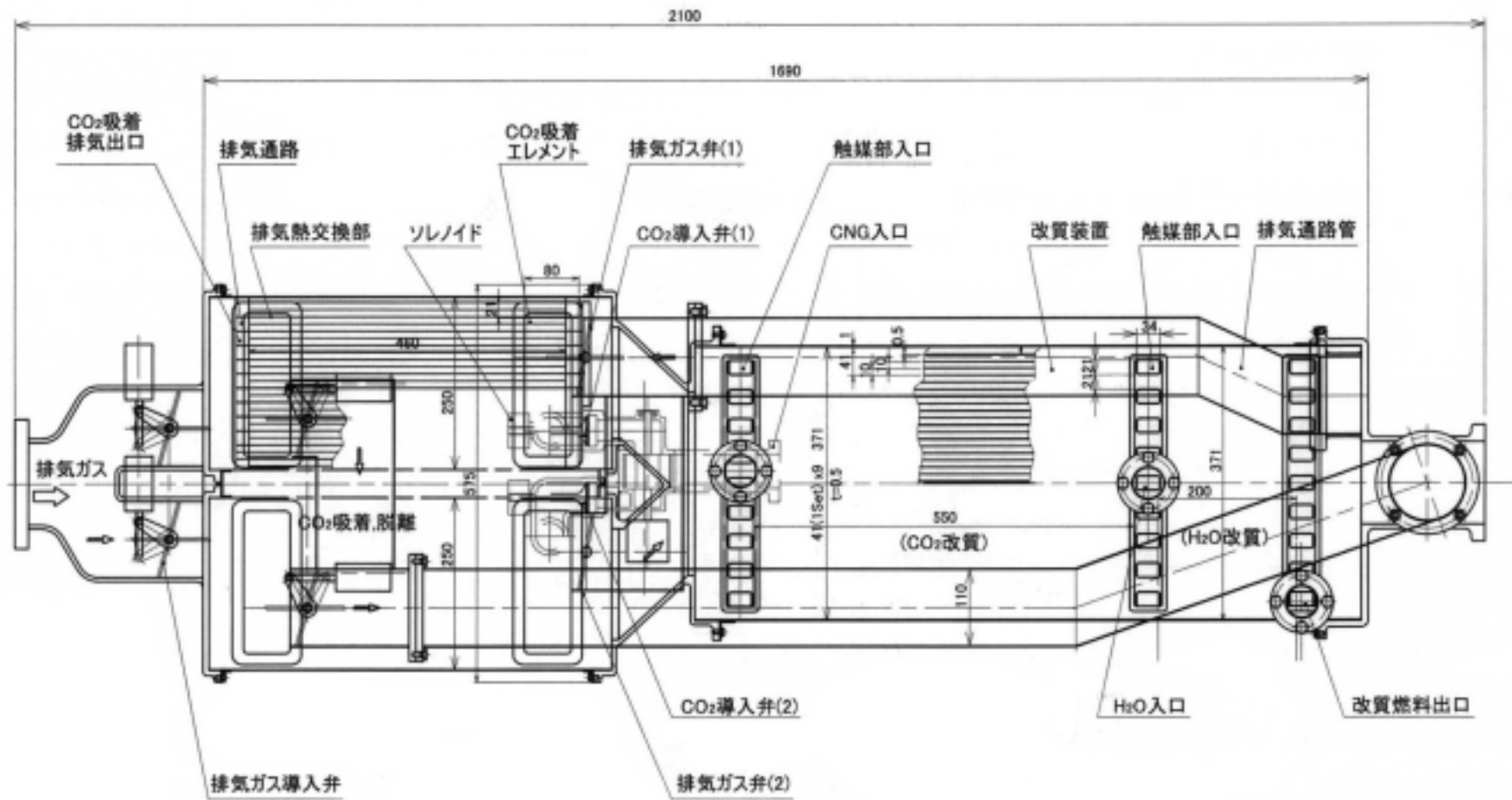


図 6 - 7 CNGの連続改質装置の設計図

7. 熱交換器の検討と試作実験

7.1. 目的

平成 13 年度の研究では多孔質金属材料を用いた高効率熱交換器の開発を実施したがこの技術を更に発展させ燃料改質装置に応用することとし、本年度は多孔質材のエLEMENTの多くが隔壁に接続し、伝導面積を増加させると共に、多孔質材に移動した熱の輻射作用を利用し、更に熱交換効率を増加させガス流速を大きくし、熱交換を促進させるべく新しい構造を試作する。

この考えでは入口、出口から開けられた通路にガスが流れ多孔質材を通過、熱交換、高温化させ、其の輻射熱を低温側壁部に照射させる事により、熱交換性能を向上させる。今回試みようとしている熱交換器の高温側ガス流体の温度は 450 と比較的低いので、熱移動の距離が短い連続体である多孔質金属ELEMENTを熱交換器の隔壁に接合させ、熱伝導による効果と輻射熱による効果を複合させる事により熱交換効率の優れた熱交換器を試作する。低温側は水蒸気であるが気相、液相の混合ガスであるので低温側にもヒートパイプで使われるウィックと同じ効果を期待し、粗度の荒い多孔質材を隔壁に密着させた構造の熱交換器を開発する。更に作動ガスの温度が低いので、多孔質材の表面に熱伝導率の良い“銅”等のメッキをし、熱伝導量を大きくする試みをする。

7-2. 検討と計算

本システムでは燃料改質装置、蒸気発生装置として多くの熱交換器が使われる。熱交換器の熱流の計算では従来の計算で求められる方法と受熱と放熱を微分方程式から求める方法がある。この2つの方法を検討し、より精度の良い熱流計算を実施する。また、熱交換器の性能についても検討し、熱交換器のサイズの縮小を図る構造の検討を実施する。熱交換器の設計検討を実施するに当たって従来方法と今回の検討について下記の通り、比較した。

7-2-1. 従来の方法

- ・ 熱伝達する外側の面状況、流体の状況に合わせて熱伝達率を求める。
- ・ 熱伝導体はその熱伝導率があまり小さくなければ、伝熱経路中での寄与率が大きくないので殆ど無視される。
- ・ 放熱側では放熱面の形状、放熱側流体の性状によって決まる熱伝達率を求める。
- ・ 熱伝達率の関数として熱通過率を求める。

7-2-2. 今回の熱計算

- ・ 受熱側の熱伝達率は従来のレイノルズ数、ヌッセルト数を用いて計算する。
- ・ 金属多孔質材を用いる場合、熱伝達面は極めて広いので、その面に入力する熱が固体である金属繊維に伝わり、集熱して隔壁に伝熱される。
- ・ 隔壁には多孔質材の繊維が金属体として埋め込まれているのでその熱が放熱側に伝熱される。
- ・ 放熱側では隔壁から伝熱された熱が極めて大きな面積の金属繊維に放散され、低温ガス側に熱移動する。

本検討を実施した結果、金属多孔体を受、放熱体を利用した場合、熱伝導率に対する熱伝達率の寄与率が面積の増加により大きな値となり、熱伝導率と面積が問題になる。その結果、熱通過

率が大幅に増加することが判った。

以上の検討結果に基づいて具体的検討を以下の通り実施した。

7-2-3. 熱交換器の設計と計算について

熱交換器は本プロジェクトの中で改質装置、水蒸気作製装置など多くの装置に適用する必要があり、極めて大切な要素である。前年度ではこの熱交換器に多孔質金属材料をエレメントとして用いることを考え、多孔質金属材料と平板の接合を中心に試験を進めた。

今年度はこの多孔質金属材料を用いた熱交換器の熱流について理論解析をし、合わせてFEMによる解析を実施し、十分な性能が得られる熱交換器の製作を行うことにした。

現在、日常的に利用されている高性能熱交換器では、その容量が極めてコンパクトな瞬間湯沸し器、レース用自動車のラジエータがあり、その構造を見るとガス側は0.3 mmほどの極めて薄い平板を積層し、その板間2～3 mm程の間隙に高温ガスを通過させ、熱伝達させ、集熱した熱をフィンに接続させた水路管に移動させている。この構造の特徴は伝熱フィンが極めて薄く、熱交換面積を大きく取り、水路側媒体の通過する隔壁までの熱伝導距離が長い事である。

本システムでは熱交換の放熱側に触媒層を設け、その触媒層を金属多孔質材とし、触媒の表面積を増加させた構造としているので、放熱側にフィンを用いた熱交換装置を構成するわけにいかない。しかし、提案技術と従来技術について比較検証するため、熱交換器の材料として平板と多孔質材の特性を下表7 - 1にて比較してみた。

表7 - 1 平板フィンと多孔質材の比較

仕様	セル数(板厚)	孔径(間隔)	接触金属部面積/cm ²	表面積cm ² /cm ³
#3	20	1.3 mm	0.176	17
#4	30	0.8	0.290	25
#5	40	0.6	0.290	37
平板	(0.30)	(1.2)	0.200	13.4
平板	(0.50)	(1.2)	0.290	11.8

以上の比較表で見ると多孔質材料では1インチ当たりのセル数が30、孔径0.8 mm、の材料が平板板厚0.5 mm材と比較し、接地面積が同等、表面積が約2倍となり、平板より高温ガス体の熱を個体に移動させる熱伝達量が多くなる。固体に伝達した熱が隔壁まで移動させる熱伝導量は接地面積が同等なのでほぼ同じと考えてよい。

従って、ここでは多孔質材を用いた熱交換器構造の熱交換性能を評価するために、熱流モデル機構を設定し、受熱、放熱の交換熱量と温度を計算した。

モデルでは受熱側の多孔質材は三次元ネット形状として中間に球形状空間があり、その稜線12本が立方体状に連結され、折り重なった形状とした。夫々の稜線の断面形状は円柱状で稜線

が集積している部分はコンペイ糖形の形状をしている実物の構造をモデルとした。

フィン計算のモデルを用い、受熱と放熱の計算を行うが受熱側は金属多孔体の三次元ネット構造を構成する 12 本の稜線が熱伝達により受熱し、4 本の稜線に熱伝導し、次の層に熱伝導する。この熱伝導を次々と繰り返し、隔壁では 4 本の足に熱伝導し、この足と隔壁が固体として連続しているものとし、高温ガス体が均一に流れていると仮定し、計算すると隔壁から 3 mm ほど離れた以遠部ではほぼ均一の温度となった。そこで、この均一温度となった多孔体とこの 4 本の稜線の足が隔壁板と同一固体として繋がっているものとし、更に放熱側でも同様に稜線の足が隔壁に繋がって、この足は隔壁から 3 mm 離れると三次元ネット状の 12 本の放熱体を構成するものとして計算した。受熱側は高温ガス体が 1 立方センチ当たり 25 cm² ほどの大きな受熱面積を持ち、1 cm² 当たり、0.29 cm² の伝熱面積を持つ構造体として計算した。放熱側の熱放散では隔壁と連続した足部分から熱伝導で先端部に伝熱され、放射状に熱放散されるがここでは隔壁に連結された多孔質材の足部分に伝熱され、足の先端に大きな冷却板が接続されているものとして計算する。

放熱側について計算すると、内部を熱伝導で伝わってくる熱量を d Q₁、出て行く熱量を d Q₂ とすると

$$\begin{aligned} d Q &= d Q_1 - d Q_2 \\ &= -\lambda \cdot A \frac{d \theta}{d x} - \left\{ -\lambda \cdot A \frac{d}{d x} \left(\theta + \frac{d \theta}{d x} d x \right) \right\} \\ &= \lambda \cdot A \cdot \frac{d^2 \theta}{d x^2} \cdot d x \quad \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

また、微小長さ d x 部分の周囲表面積は S d x であるから、この表面積から側方の媒質へ伝達で熱が移動する。よってこの関係を式で表すと次式となる。

$$d Q = h (\theta - t_o) S \cdot d x \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\begin{aligned} \lambda \cdot A \frac{d^2 \theta}{d x^2} d x &= h (\theta - t_o) S \cdot d x \\ \frac{d^2 \theta}{d x^2} &= \frac{h \cdot S}{\lambda \cdot A} (\theta - t_o) \quad \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

$\theta - t_o = \Theta$ とすると、

$$\begin{aligned} \frac{d \theta}{d x} &= \frac{d \Theta}{d x} & \frac{d^2 \theta}{d x^2} &= \frac{d^2 \Theta}{d x^2} \\ m^2 &= \frac{h \cdot s}{\lambda \cdot A} \text{とおくと、} \\ \frac{d^2 \Theta}{d x^2} &= m^2 \Theta \quad \dots \dots \dots (4) \end{aligned}$$

$$\Theta = C_1 \cdot e^{mx} + C_2 \cdot e^{-mx} \dots \dots \dots (5)$$

放熱側多孔体のネット部の先端に伝導してきた熱 = 先端からガスに移動する熱であるから

$$-\lambda \left(\frac{d\Theta}{dx} \right)_{x=l} \cdot A = h(\Theta_l - t_o)Ay \dots \dots \dots (6)$$

ここで $\frac{d\Theta}{dx} = \frac{d^2\Theta}{dx^2}$ を代入して

$$\left(\frac{d\Theta}{dx} \right)_{x=l} = - \frac{hAy}{\lambda A} (\Theta_l - t_o) \dots \dots \dots (7)$$

(5) 式を微分して

$$\left(\frac{d\Theta}{dx} \right) = C_1 \cdot m \cdot e^{mx} - C_2 \cdot m \cdot e^{-mx} \dots \dots \dots (8)$$

$$\left(\frac{d\Theta}{dx} \right)_{x=l} = C_1 \cdot m \cdot e^{ml} - C_2 \cdot m \cdot e^{-ml} \dots \dots \dots (9)$$

従って、(7)(9) 式にて次式となる。

$$C_1 \cdot m \cdot e^{ml} - C_2 \cdot m \cdot e^{-ml} = - \frac{h \cdot Ay}{\lambda \cdot A} (C_1 \cdot e^{ml} + C_2 \cdot e^{-ml}) \dots \dots (10)$$

境界条件：多孔体足の隔壁付け根部である $x = 0$ で(5)式に Θ_a を代入すると、

$$(\Theta_a - t_o) = C_1 + C_2 \dots \dots \dots (11)$$

(10) \ (11) を解くと、

$$C_1 = \frac{(\Theta_a - t_o)(e^{-ml}) \left(m - \frac{h \cdot Ay}{\lambda \cdot A} \right)}{m \cdot (e^{ml} + e^{-ml}) + \frac{h \cdot Ay}{\lambda \cdot A} (e^{ml} - e^{-ml})} \dots \dots (12)$$

$$C_2 = \frac{(\Theta_a - t_o)e^{ml} \left(m + \frac{h \cdot As}{\lambda \cdot A} \right)}{m \cdot (e^{ml} + e^{-ml}) + \frac{h \cdot Ay}{\lambda \cdot A} (e^{ml} - e^{-ml})} \dots \dots (13)$$

$$\theta_x = t_o + (\theta_a - t_o) \frac{\left(1 - \frac{h \cdot A y}{m \cdot \lambda \cdot A}\right) e^{mx} \cdot e^{-ml} + \left(1 + \frac{h \cdot A y}{m \cdot \lambda \cdot A}\right) e^{-mx} \cdot e^{ml}}{\left(e^{ml} + e^{-ml}\right) + \frac{h \cdot A y}{m \cdot \lambda \cdot A} \left(e^{ml} - e^{-ml}\right)} \quad \cdot \cdot (14)$$

先端ネットコア部の温度は、

$$\theta_l = t_o + (\theta_a - t_o) \frac{1 - \frac{h \cdot A y}{m \cdot \lambda \cdot A} + 1 + \frac{h \cdot A y}{m \cdot \lambda \cdot A}}{e^{ml} + e^{-ml} + \frac{h \cdot A y}{m \cdot \lambda \cdot A} (e^{ml} - e^{-ml})} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (15)$$

$$m = \frac{h \cdot S}{\lambda \cdot A}$$

隔壁から放熱体に伝導する熱量は、

$$Q = -\lambda \cdot A \left(\frac{d\theta}{dx} \right)_{x=0} \quad \text{であるから}$$

$$= -\lambda \cdot A (C_1 \cdot m \cdot e^{mx} - C_2 \cdot m \cdot e^{-mx}) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (16)$$

$$= -\lambda \cdot A \cdot m (C_1 - C_2) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (17)$$

$$= \lambda \cdot A \cdot m \left(\frac{(\theta_a - t_o) \left[(e^{+ml} - e^{-ml}) m + (e^{+ml} - e^{-ml}) \right]}{m (e^{+ml} - e^{-ml}) + \frac{h \cdot A y}{\lambda \cdot A} (e^{+ml} - e^{-ml})} \right)$$

$$Q = \lambda \cdot A \cdot m (\theta_a - t_o) \frac{e^{ml} - e^{-ml} + \frac{h \cdot A y}{\lambda \cdot m \cdot A} (e^{ml} + e^{-ml})}{e^{ml} + e^{-ml} + \frac{h \cdot A y}{m \cdot \lambda \cdot A} (e^{ml} - e^{-ml})} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot (18)$$

である。(1)式と(18)式を連結し、 θ_a を求めると次式となるが、簡略化のため

$$E = \frac{e^{ml} - e^{-ml} + \frac{h \cdot A y}{\lambda \cdot m \cdot A} (e^{ml} + e^{-ml})}{e^{ml} + e^{-ml} + \frac{h \cdot A y}{m \cdot \lambda \cdot A} (e^{ml} - e^{-ml})} \quad \text{とおく。}$$

$$\frac{(t_g - \theta_a) \lambda \cdot A_x}{\sigma_1} = \lambda \cdot A \cdot m (\theta_a - t_o) E$$

$$t_g \cdot A_x + A \cdot m \cdot E \cdot \sigma_1 = (A \cdot m \cdot E \cdot \sigma_1 + A_x) \theta_a$$

$$\theta_a = \frac{t_g \cdot A_x + A \cdot m \cdot E \cdot \sigma_1}{A \cdot m \cdot E \cdot \sigma_1 + A_x} \dots \dots \dots (19)$$

ここで、熱入力側の足がN本、放熱側がM本とすると入力側面積がN・A_x、出力側面積がM・Aとなり、

$$\theta_a = \frac{t_g \cdot N \cdot A_x + M \cdot A \cdot m \cdot E \cdot \sigma_1}{M \cdot A \cdot m \cdot E \cdot \sigma_1 + N \cdot A_x} \dots \dots \dots (20)$$

となる。移動熱量は、

$$Q = \lambda \cdot M \cdot A \cdot m (\theta_a - t_o) E \dots \dots \dots (21)$$

以上の式に下記数値を代入して計算する。

- | | |
|--|--|
| ・ 高温ガス側温度 | t_g : 900 |
| ・ 多孔質ネットから隔壁までの距離 | σ_1 : 0.003 ~ 0.005m |
| ・ 多孔質材の熱伝導率 (Ni系) | λ : 70 ~ 20W / m K |
| ・ 多孔体足の断面積 (0.3 ~ 0.7 mm、 $\frac{(0.0003)^2 \pi^2}{4}$) | A : $0.07 \times 10^{-6} \sim 0.38 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ |
| ・ 多孔体受熱側足の断面積 | A_x : $0.07 \times 10^{-6} \sim 0.38 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ |
| ・ 1 m ² 当りの足の本数 (受熱側) | N : 45×10^4 |
| ・ 1 m ² 当りの放熱側多孔体の足本数 | M : 45×10^4 |
| ・ S = 足の外周長さ | S : $9.4 \times 10^{-4} \sim 2.2 \times 10^{-3} \text{ m}$ |
| ・ 熱伝達率 | h : 40W / m ² · K |
| ・ 隔壁から放熱多孔体までの距離 | l : 0.003 ~ 0.005m |
| ・ 低温側ガス温度 | t_o : 650 |
| ・ $\frac{A_y}{A}$ 多孔質体足と放熱体 A_y の面積比 | : 4 ~ 10 |
| ・ 放熱側足先端の温度 | θ_l : |
| ・ 隔壁部の温度 | θ_a : |

$$\begin{aligned}
 m &= \frac{40 \times 9.4 \times 10^{-4}}{70 \times 0.07 \times 10^{-6}} \\
 &= \sqrt{76.7 \times 10^2} \\
 &= 87.6
 \end{aligned}$$

以上の条件から隔壁 1 m²に流れる熱量を計算すると、次の事が明らかとなった。

計算条件 1

高温ガス 900 、熱伝達率 40w / m²・K、伝熱側足の総面積 0.176 m²、熱伝導率 70w / m・K、高温ガス多孔体中心から隔壁までの距離 0.003m、隔壁から触媒までの距離 0.005m、多孔体エレメントの径 0.3～0.7 mm、低温媒体の温度 650 とする。

計算結果 1

- 1) 隔壁温度は 802 となった。
- 2) 移動する熱量は 34.2kW / m²であった。
- 3) エレメントの径を φ0.7 mm相当に増加させると、移動熱量は 76.1kW / m²となった。

計算条件 2

熱伝導率 20W / m・K、エレメントの径 0.45 mmとして計算する。

計算結果 2

- 1) 隔壁温度 718 となった。
- 2) 移動する熱量 20.3kW / m²となった。

計算条件 3

ニッケル材と銅を複合した材料では大きな熱伝導率を持つので、その材料の熱伝導率 200W / m・K、エレメントの径 0.45 mmとして計算する。

計算結果 3

- 1) 隔壁温度 840 となった。
- 2) 移動熱量は 76.5kW であった。

以上の計算により、次の事が明らかとなった。

高温ガス側の温度は 900 以上が必要である。

受熱側多孔質材の材質は熱伝導率の優れた Ni 材 ($\lambda = 70 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$) が良く、エレメント部の緻密性を向上させる為、メッキ処理が望ましい。Cu メッキ処理を $50 \mu \text{m}$ とすると、熱伝導率は $200 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$ となり、移動熱量は Ni 材の 2 倍となる。 ($76 \text{ kW} / \text{m}^2$)

多孔質金属と隔壁は固体として連続している事が必要で、接合面に特殊接合層を設ける必要がある。

伝熱面積は、 $0.2 \text{ m}^2 / \text{m}^2$ 以上必要である。

放熱側の多孔質材までの距離は 5 mm で十分である。

本研究で必要な熱移動量は、 71 kW で、この熱を移動させる為には上記項目を満足させ、 2.5 m^2 以上必要である。 ($71 \div 34.2 \div 0.8 = 2.5$)

熱伝達率を向上させる為、入口側、出口側から溝を設け、溝間を抜ける方式では通路抵抗を小さくし、熱伝達率を大きくする事が出来る。(通路抵抗は入口側からの長さで出口側からの長さの和が同一なので、どこでも同じ。)

放熱側は熱伝導性を良くする為多孔材エレメントを緻密化させ、その表面に Al_2O_3 コーティングし、触媒、 CO_2 吸着材を配設するので熱伝達性が悪化する。

7-2-4. 従来の方法を用いたガス間の熱移動の検討

本開発にて実施する燃料改質装置では、改質に用いる天然ガスを改質装置の入口から注入し、直ちに改質反応を行わせたい。その改質反応は吸熱なので効果的に改質させるようにするため熱的検討をすると、改質装置に天然ガスが入った時、既に改質ガスの温度が改質に必要な温度条件に到達していなければならない。

熱交換器の性能として良く知られている高温流体と低温流体の並流式と向流式では、向流式が性能として優れている。しかし、今回の燃料改質装置では、高温改質側に天然ガスと炭酸ガスが、低温側では CNG と水蒸気を改質反応させる様になっているので段階的に反応が起こり、反応が終了した後の改質ガスが更に反応を進化させない様にしなければならない。

又、通常の熱交換器の様に高温ガスから低温ガスにエネルギーが伝導される構造と異なり、低温ガス側では燃料改質反応により温度が低下、又は一定に保たれ、高温排気ガス側では吸熱による熱伝導、伝達により温度が低下する。従って、向流方式の様に低温側の作動流体の温度が低温から徐々に高温になると、上流で加熱による温度上昇と改質反応に必要な熱エネルギーが多量に必要となり、伝熱量が不足し、改質量が十分に得られない。

本開発での改質装置では、改質ガスの温度を向流方式により、一旦上昇させ、その上昇した燃料ガスを並流式の改質装置に注入して改質反応を促進させる。

図 7 - 1、7 - 2 にその概念図を示す。

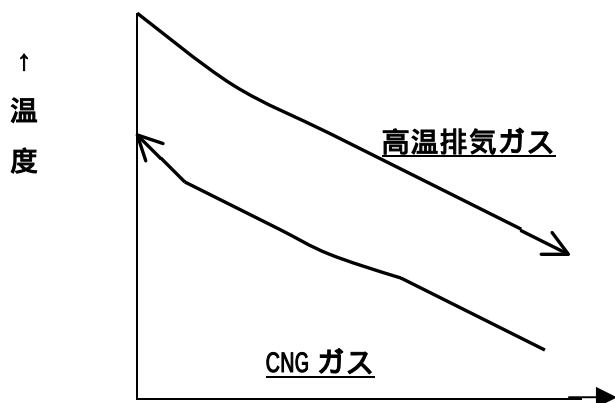


図 7 - 1 向流式熱交換器を用いた場合の温度変化

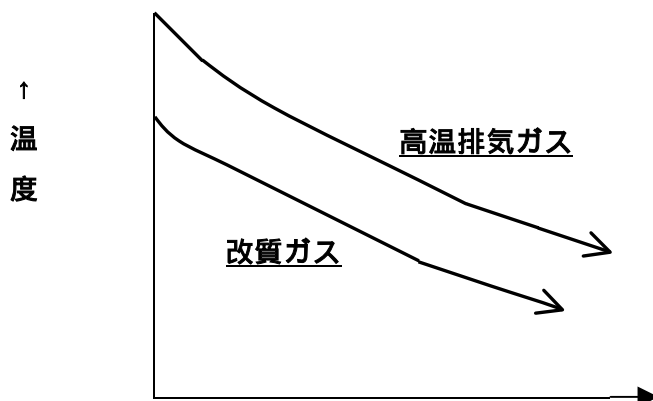


図 7 - 2 並流式熱交換器を用いた場合の温度変化

熱交換器では、伝熱側と受熱側の熱伝達率の大きさによってその交換効率が決まる。熱伝達率の計算は、～式に示される様に流体のヌセルト数、レイノルズ数、プラントル数によって決まる。

多孔質材の熱伝達率の計算式

$$\alpha_{g1} = \frac{Nu \cdot \lambda}{L} \quad \dots \dots \dots$$

Nu : ヌセルト数
 λ : 熱伝導率〔W / m・K〕
L : 代表長さ〔m〕
 α_g : 熱伝達率〔W / m²・K〕
 C_H : 千鳥配管の係数
Re : レイノルズ数

$$Nu = 0.244 \cdot C_H \cdot Re^{3/5} \cdot Pr^{1/3} \quad \dots \dots \dots$$

$$R e = \frac{U \cdot X}{\nu} \quad \dots \dots \dots$$

Pr : プラントル数
 U : 速度〔m / S〕
 ν : 動粘性係数〔m² / S〕
 X : 代表長さ〔m〕

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} = \frac{g \cdot \eta}{\gamma} \quad \frac{(\text{重力})(\text{粘性度})}{\text{比重}} \quad \dots$$

式は、気体の熱伝導率、ヌセルト数によって示される熱伝達率である。

式は、レイノルズ数、プラントル数、円柱群に衝突する流体のヌセルト数に及ぼす係数をパラメーターとして実験により求めた実験式であり、多くの実験により求められた相関データをベースに係数 C_H を求めると、 $C_H = 1.54$ となる。

式は、レイノルズ数で速度、動粘性係数で示される値である。従って、この式を用いて順次計算すると、熱伝達率が求まる。

熱交換器の熱通過率は、伝熱側と受熱側の熱伝達率によって決まる。通常のフィン式熱交換器でも従来、多くの検討が成され、熱伝達面積の効果を組み込んで計算する方式が確立されている。即ち、熱通過率の計算では隔壁の伝熱面積を基準に熱通過率を求めるが、隔壁の熱伝導率の熱通過率に与える影響は余りに小さく、多くの例では、その値を省略する。

従って、熱交換器の熱通過率を増大させるために、フィン等を付設してその交換性能を向上させる例が発達して来たが、その場合、熱通過率と熱伝達率の修正を次式の様に行っている。

(機械学会編、伝熱工学資料 P246)

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{h_1} + \frac{d_i}{\lambda} \ln \frac{d_o}{d_i} + \frac{d_i}{d_o h_o (A_f \cdot \Phi_f + A_b) / A_r} \quad \dots$$

K	: 熱通過率	: W / m ² · K
h_1	: 内径側熱伝達率	: W / m ² · K
h_o	: 外径側熱伝達率	: W / m ² · K
λ	: 熱伝導率 (管材)	: W / m · K
d_i	: 内径	: m
d_o	: 外径	: m
A_f	: フィン部表面積	: m ²
Φ_f	: フィン効率	: -
A_b	: フィン間谷底部面積	: m ²
A_r	: 基準面積	: m ²

上記式では基準面積 A_r に対し、熱伝達面積と効率を積算した表面積が熱伝達率を大きくする効果があることを示している。

コンパクト熱交換器は、伝熱面積をコア部体積で除した値が、 $700 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ 以上ある場合を云い、本熱交換器の多孔質材はその値が、 $1500 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ 以上ある極めて高性能な熱交換器と云える。

(機械学会編、伝熱工学資料 P244)

さて、上記の結果に基づいて、改質装置の設計検討を実施する。

天然ガス側の物性値

・プラントル数	: 0.8
・熱伝導率	: $0.049 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$
・動粘度	: $40 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{S}$
・比熱	: $2.53 \text{ kJ} / \text{kg} \cdot \text{K}$
・比重	: $0.489 \text{ kg} / \text{m}^3$
・ CH_4 ガス通路断面積	: 0.0015 m^2

以上より、 Re 数を計算すると $Re = 46500$

Nu 数は $Nu = 220$

熱伝達率は $\alpha_{g1} = 36 \text{ W} / \text{m}^2 \cdot \text{K}$

排気ガス側

・プラントル数	: 0.71
・熱伝導率	: $0.051 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$
・動粘度	: $60 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{S}$
・比熱	: $1.06 \text{ kJ} / \text{kg} \cdot \text{K}$
・比重	: $0.504 \text{ kg} / \text{m}^3$
・排気ガス通路断面積	: 0.003 m^2

以上より、 Re 数を計算すると $Re = 66500$

$Nu = 261$

$\alpha_{g2} = 39.15$

熱通過率を面積分で修正するとその修正値を 5 倍とし、計算する。

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{35.9 \times 5} + \frac{1}{39.15 \times 5}$$

$$K = 93.5 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$$

次に熱交換器の性能を評価すると、メタンの熱吸収について検討する。メタンガスを 50 から 600 まで上昇させるものとして必要な熱量は

$$550 \times 23.7 \times 0.9 \times 2.29 = 26,865 \text{ kJ}$$

排ガスの熱放散量を同一とすると、排ガス温度 750 であるので、次式より出口温度を求める。

(図 7 - 3)

$$26,865 = 120 \times 1.018 \times (750 - \theta_2)$$

$$\theta_2 = 530$$

$$\Delta \theta_m = \frac{530 - 50 - 150}{1 \ln \frac{480}{150}} = 284$$

$$Q = K \Delta T \cdot A \dots\dots\dots$$

ここで Q : 交換熱量 : W

K : 熱通過率 : W / m² K

Δ T : 平均温度 : K

A : 熱交換器面積 : m² とし、必要熱通過面積を計算する。

$$Q = 7463 \text{ W}$$

$$= 93.5 \times 284 \times A$$

$$= 0.28 \text{ m}^2 \quad \text{の熱通過面積を必要とする。}$$

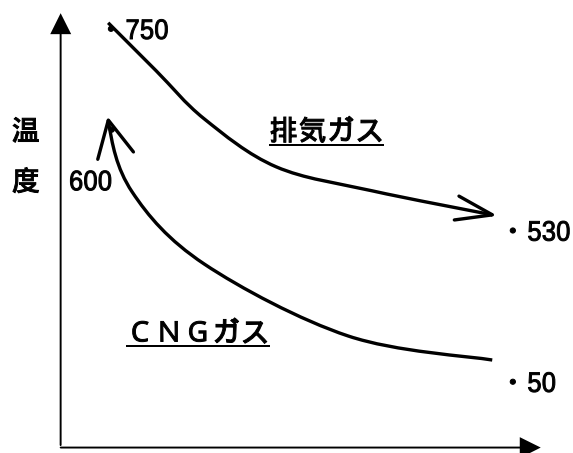


図 7 - 3 .排気ガスとCNGガスの温度

以上の検討より、次の事が明らかとなった。

- (1) 熱交換機能を用いる燃料改質装置では、改質燃料を向流式熱交換器にて改質に必要な温度まで上昇させた後、並流式熱交換器兼改質装置で改質反応をさせる方式が良い。

- (2) 多孔質金属材料を高温側と低温側ガスの熱交換部に用いると、伝熱面密度（伝熱面積／体積）が、 $1500 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ となり、コンパクト熱交換器の規定値（700）をはるかに超える。
- (3) 多孔質金属材料をガス交換部に用いた熱交換器の熱通過率は、 $85 \sim 100 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$ となり、コンパクト熱交換器の基準量 $50 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$ を超えている。
- (4) 改質ガス燃料である CNG を 50 から 600 まで加熱し、改質装置に送り込むためには、排気ガス $120 \text{ kg} / \text{H}$ 、750 （全量の約 2 割）が必要で、熱通過面積 0.28 m^2 以上が必要である。
- (5) コンパクト熱交換器の作製のためには、レイノルズ数を増大させ、熱伝達率を向上させるより、熱伝達面積を大きくし、熱交換部分の材料の熱伝導率を大きくする事が効果的である。
- (6) 改質装置の熱交換部は、多孔質材の熱伝導率が大きな金属を被覆し、隔壁との距離を小さくし、熱交換効率と温度差を小さくする必要がある。低温度排気ガスと蒸気の熱交換器は銅製多孔質材を用いる検討を行う。
- (7) 多孔質材は、高温ガスが接触して加熱された場合、輻射効果により、3 ～ 4 割伝熱量が増加する報告があるので、この効果について確かめる必要がある。

7-2-5. 多孔質材を用いた伝熱機構の計算と従来方法の比較について

多孔質材を、金属隔壁部に用いて、熱交換器とした場合、高温ガスと多孔質材の間では、熱伝達により熱が移動し、その熱が金属材料を伝導して低温側に移動するが、熱伝達面積が極めて大きいので、通常の熱移動プロセスで見られる熱伝達率に律則される様態とは大幅に異なる。例えば、エンジンのシリンダ等では高温側の熱伝達率 α_g と低温側の熱伝達率 α_c によって決まる。熱通過率には固体の熱伝導率の大きさはほとんど問題にならず計算される。ところが上記多孔質金属材料では熱伝達面積が大きいので、熱伝達に関する項が熱伝導率と等価になり、多孔質金属材料の材質が問題となる。

例えば、高温ガス側の熱伝達率が $100 \text{ W} / \text{m}^2 \cdot \text{k}$ 、低温側の熱伝達率が $100 \text{ W} / \text{m}^2 \cdot \text{k}$ とすると熱通過率は

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{100} + \frac{1}{100}$$

とし、 $k=50 \text{ W} / \text{m}^2 \cdot \text{k}$ となる。この値では熱伝導率は無視しても伝熱機構において余り問題にならない。しかし多孔質材では熱伝達の面積が大きいので、その補正をすると

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{100 \times 5} + \frac{1}{100 \times 5} \quad K = 250 \text{ W} / \text{m}^2 \cdot \text{k}$$

となり金属、例えば隔壁材がニッケルクローム材の厚さ 1cm のものでは

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\alpha_g \times A_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_c \times A_2} \quad \text{式に数値を挿入すると、}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{K} &= \frac{1}{100 \times 5} + \frac{0.01}{16} + \frac{1}{100 \times 5} \\ &= \frac{1}{100 \times 5} + \frac{1}{1600} + \frac{1}{100 \times 5} \end{aligned}$$

となる。上式で A_1 、 A_2 は面積補正值である。この状態では熱伝導率が寄与する。多孔質金属材では接地面積比率がどの程度かにより伝熱機構が異なる。上式で示した熱伝導率の項については厚さが 1 mm、接地面積が 1 / 10 と厚さが 10 mm と等価である。

この様な解析を通して伝熱機構を解析すると、多孔質材を隔壁に埋設する方式では多孔質材の足の断面積が大きい事、熱伝導率が大きい事が極めて大きな要因となる。

次に、従来方式と、熱伝達、熱伝導率を詳細計算により求めた場合を比較する。

計算条件は次の通り。

・ 高温ガス温度	:	980
・ 低温ガス温度	:	850
・ 多孔質金属材熱伝導率	:	70W / m・k
・ 多孔質材周囲の熱伝達率	:	100W / m ² ・k
・ 多孔材足断面積 放熱側	:	0.38 × 10 ⁻⁶ m ²
受熱側	:	0.07 × 10 ⁻⁶ m ²
・ 足の本数 放熱側	:	20 × 10 ⁴ 本
受熱側	:	40 × 10 ⁴ 本
・ 放熱側足の外周	:	2.2 × 10 ⁻³ m
・ 受、放熱足の長さ	:	0.003m

以上により計算すると、伝熱熱量は 26.12kcal / m²であり、この値より熱通過率を算出すると、 $K = 246 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{k}$ となり、熱伝達率を 100W / m²・k とすると、面積修正係数は 5 となり、本項にて推定した値とほぼ同一となった。

しかし、多孔質材の様に複雑な構造での熱流計算は一般式で表す事に難があるので、下記の(20)式、(21)式で示される数値を用いるべきである。

$$\theta_a = \frac{t_g \cdot N \cdot A_x + M \cdot A \cdot m \cdot E \cdot \sigma_1 \cdot t_0}{M \cdot A \cdot E \sigma_1 + N \cdot A_x} \quad \dots \dots (20)$$

$$Q = \lambda \cdot M \cdot A \cdot m (\theta_a - t_0) E \quad \dots \dots (21)$$

7-2-6 水蒸気発生熱交換器の検討

水蒸気の熱伝達率の計算では、湿り蒸気の場合、ヒートパイプの計算において多くの研究がある。例えば、井村(*1)、柴山(*2)等は次式を示している。ここで熱伝達率を h_e 、 T を内外温度差とすると、

$$h_e = 0.32 \left(\frac{P_{1n}}{P_0} \right)^{0.3}$$

$$q_e = h_e \cdot T \quad (W / m^2 \cdot k)$$

$$X = \frac{\rho_l^{0.65} \cdot \lambda_l^{0.3} \cdot C_{pl}^{0.7} \cdot q^{0.2} \cdot q_e^{0.4}}{\rho_v^{0.25} \cdot L^{0.4} \cdot \mu_l^{0.1}} \quad (W / m^2 \cdot k)$$

ここで、	P_{1n}	: 管内圧力 (kg / m ²)	q_e	: 熱流束 (W / m ²)
	P_0	: 大気圧力 (kg / m ²)	ρ_v	: 蒸気密度 (kg / m ³)
	ρ_l	: 液体密度 (kg / m ³)	μ_l	: 粘度 (Pa · s)
	λ_l	: 液体熱伝導率 (W / m · k)		
	C_{pl}	: 比熱 (kJ / kg · k)		
	g	: 重力 (m / s ²)		

水蒸気の管内圧力 0.5Mpa、管外圧力 0.1 Mpa、 $\Delta T = 400$ として熱伝達率を求めると、 $h_e = 742 W / m^2 \cdot k$ となり、相当大きな値となる。

この値を用いて、水蒸気作製熱交換器の大きさを計算する。条件は以下の通りである。

- ・ 伝熱熱量 : 47 k W
- ・ 排気側温度 : 370
- ・ 蒸気側温度 : 100 ~ 320
- ・ 排気側熱伝達率 : 80 W / m² · k
- ・ 排気ガス量 : 755 kg / h
- ・ 蒸気量 : 100 kg / h

伝熱面積は、1.9 m² となり、耐圧性等考慮すると、排ガス通路 250 mm、長さ 1000 mm 内に 40 mm の水蒸気管を 15 本封入する。排気ガス側、水蒸気管側共、多孔質金属材を接合させ、Ni 材等に熱伝導率の良い Cu、Ag 等をメッキし、熱伝導性を良くする。

文献 (*1) 井村他 二相密閉型形態サイクル内における熱伝達機論

45 - 393 - 712 - 722

(*2) 柴山他 ヒートパイプに関する研究機論

45 . 389 . 110 - 117

7-3. 高効率熱交換器評価確認実験

7-3-1. 実験台と設備装置について

熱交換器の高効率化を図るため多孔質金属材料を採用した熱交換器の作製について下記の検討を行った。多孔質金属材料を多孔質材のエレメントの隔壁に接続し、熱伝達面積を増加させる本システムの熱流についての評価と多孔質材に移動した熱の輻射作用を利用し、更に熱交換効率を増加させる効果を正確に評価する実験装置について検討する。更にこの実験では、ガス流速を大きくし熱伝達率を大きくする対流熱伝達を促進させる新しい構造の熱交換器を試作し、多孔質金属型熱交換器の伝熱効率評価を行うための実験装置を設計し、画期的熱交換器の実現に役立ててことを目的とする。

新しい構造の多孔質金属型熱交換器の評価を行うにあたり、今回の実験装置は、熱伝達、熱伝導、輻射のそれぞれの効果を評価をすることを目的とするため実際の多孔質金属型熱交換器の 1/10 スケールモデルを用いた評価試験を行うこととした。

表 7 - 2 には実機の多孔質金属型熱交換器の設計目標値を示し、表 7 - 3 には 1/10 スケールモデルの多孔質金属型熱交換器の設計目標値を示す。

表 7 - 2 多孔質金属型熱交換器の設計目標値（実機）

項 目	仕 様
熱交換器受熱	42 ～ 60kW
熱交換器放熱	36 ～ 51kW
熱交換効率	80%以上
熱交換器ガス通路抵抗	30mmHg 以下
熱交換機流体通路抵抗	150mmHg 以下
ガス流量	0.17kg/s
ガス入口温度	350 ～ 500
蒸気入口温度	200 ～ 250

実験に供する熱交換器は、伝熱面密度 1500m²/m³、熱通過率 85W/m・K を目標とし試作し、上記数値には輻射熱効果を含まない事にする。これらの値を達成させるためには温度計測が重要なので、その測定法について十分に検討する。

表 7 - 3 多孔質金属型熱交換器（1/10 スケ - ルモデル）の設計目標値

項 目	仕 様
熱交換器受熱	4.2 ～ 6kW
熱交換器放熱	3.6 ～ 5.1kW
熱交換効率	80% 以上
熱交換器ガス通路抵抗	3mmHg 以下
熱交換機流体通路抵抗	15mmHg 以下
ガス流量	0.017kg/s
ガス入口温度	350 ～ 500
蒸気入口温度	200 ～ 250

7-3-2. 高温ガス作成装置の図面検討について

図 7 - 4 に新しい構造の多孔質金属型熱交換器（1/10 スケ - ルモデル）の評価実験装置の概略図を示す。

(1) 実験装置の説明

a. 熱交換器（図中 A）のガス通路（図中 a）について

熱交換器の高温ガスの製造は、バ - ナ燃焼によって得ることが温度制御上良いので、熱交換器のガス入口の上流側に、ガスバ - ナ（図中 B）を設置する。ガスバ - ナから得るガス温度と流量を自由に制御するため、バ - ナからの流量の測定をガス流量計（図中 B'）で行う。

設計目標値であるガス流量（風量）0.017kg/s を得るために、遠心式送風機（図中 D）を設置し、必要な流量を送り込む。送風機の風量の測定を空気流量計（図中 D'）で行う。上記に示したバ - ナでは、従来の経験で時々吹き消えが発生するので、火炎が送風機によって吹き消されないよう配慮し、バ - ナ側と送風機側を 2 系列に分岐した。

ガス入口温度 350 ～ 500 の制御を微細に行うため、熱交換器のガス入口の上流側に多孔質ヒ - タ（図中 C）を設け、下流側の温度計にて設定目標値範囲内になるように調整を行う。

熱交換器の高温ガスの流量測定を実施し、その値が正確に得られるようにするため、排ガス流量計（図中 C'）を設置する。

熱交換器のガス通路圧力損失を測定するため、圧力計を熱交換器のガス入口、出口に設ける。

熱交換器の熱交換量の測定をガス通路前後のガス温度測定で行うため、温度計を熱交換器のガス入口、出口に設ける。

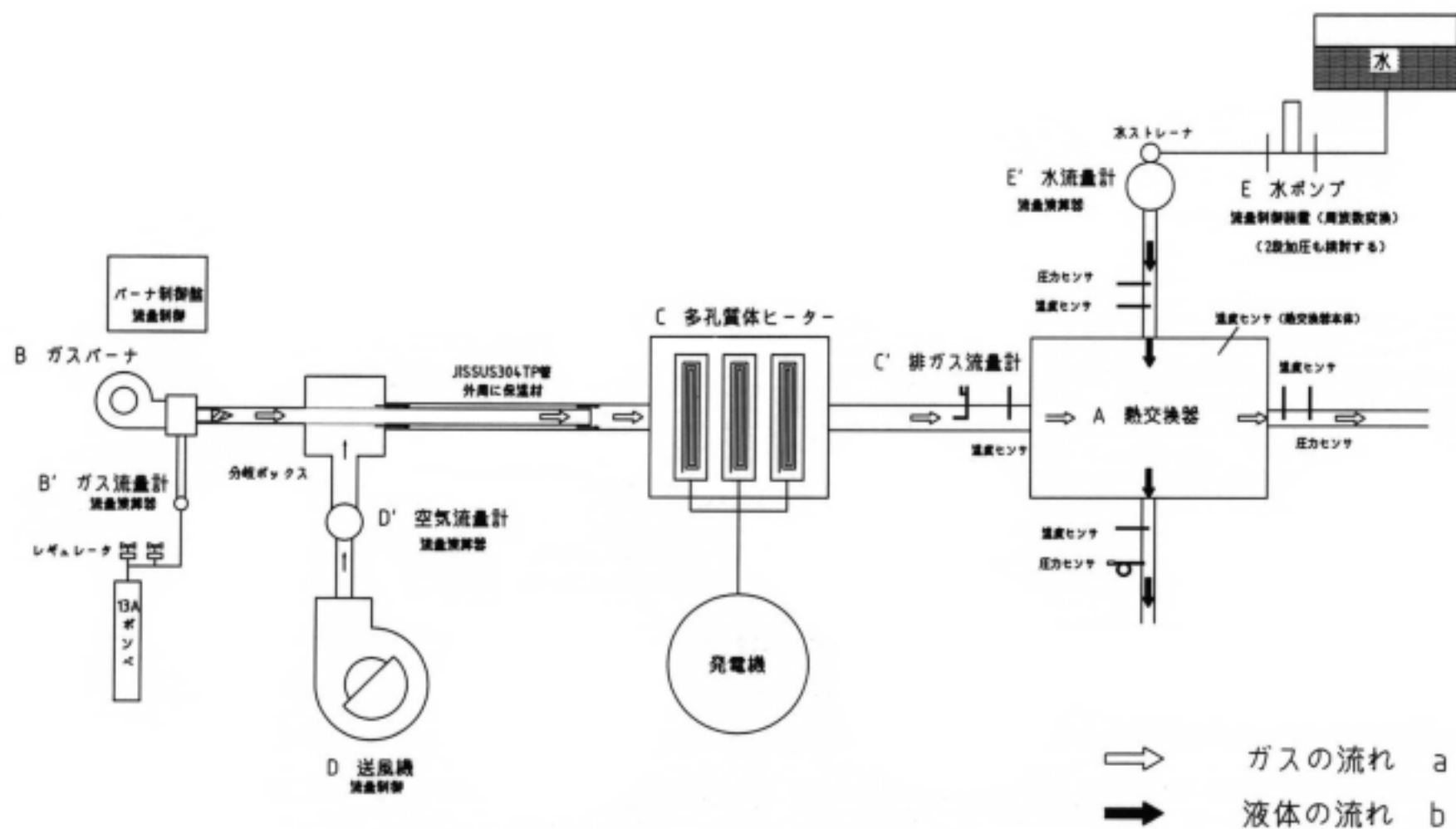


図 7 - 4 熱交換器試験装置概略図

b. 熱交換器（図中 A）の液体通路（図中 b）について

本プロジェクトにおける熱交換器の性能は、排気ガスと水蒸気の気液交換を評価する事にあるため、熱交換器の液体入口に高圧、飽和水を送り込むために、上流側に水ポンプ（図中 E）を設置する。飽和水は約 100 の高温、高圧であるため、加熱ヒータと共に高圧水ポンプを設置する必要がある。実験装置としては温度と共に水の流量の測定に水流量計（図中 E'）を設置する。

熱交換器の液体通路の圧力損失を測定するためには、熱交換器の液体入口、出口に圧力計を設けて圧力測定する。

熱交換器の液体通路の温度差を測定するために、温度計を熱交換器の液体入口、出口に設ける。

(2) 熱交換器の測定項目

実験装置による熱交換器の測定項目を表 7 - 4 に示す。

表 7 - 4 熱交換器測定項目

使用流体	測定項目
排気ガス（都市ガスバーナを用い 燃焼させる。）	熱交換器入口ガス流量
	熱交換器入口ガス温度
	熱交換器入口ガス圧力
	熱交換器出口ガス温度
	熱交換器出口ガス圧力
液体（水）	熱交換器入口液体流量
	熱交換器入口液体温度
	熱交換器入口液体圧力
	熱交換器出口蒸気温度
	熱交換器出口蒸気圧力

(3) 選定機器

実験装置の使用機器の選定について以下に述べる。

送風機は、熱交換器のガス通路抵抗 3mmHg と通路抵抗を 5mmHg と推算し、遠心式電動ブロア - もしくはタ - ポブロア - を選定し、流量測定は気体用渦流量計を採用する。また流量制御は、流量を変えても静圧の変動が小さいダンパ - 制御方法を用いる。

一般的に用いられている油バ - ナの燃焼方式ではノズル噴霧を行うため、熱量が 4.2 ~ 6kw と少なく、空気比の設定によっては黒煙が排出されるので気体燃料を使用し、流量コントロールのしやすい天然ガスを用い、市販されている送風機一体押し込み型のガンタイプガスバ - ナを採用する。熱量の少ない流量測定であるので、熱線式質量流量計を採用する。

熱交換器ガス入口の流量を測定する排ガス流量計は、測定点の温度が 500 以上になると予測されるので、1000 まで測定できるピト - 管式流量計を採用する。

水ポンプは、熱交換器の液体通路抵抗 15mmHg と配管抵抗があるので、高圧力が得られる陸上ポンプの渦巻インラインポンプ、もしくはギアポンプ、電磁ポンプを採用する。また流量制御装置として、陸上ポンプの場合はインバ - タ制御（周波数制御）し、電磁ポンプの場合は圧力制御方法を用いる。その時の流量測定は、容量形式流量計、液体用渦流量計、もしくは電磁式流量センサを採用する。

配管及び継ぎ手は、配管内の温度がバ - ナの燃焼排ガス又は水蒸気によって高温になるため、ステンレス鋼管 SUS304 - TP を採用する。

また、配管には燃焼排ガス温度及び熱量が放出するのを出来るだけ防ぐために、保温材としてグラスウ - ル、もしくは熱伝導の非常に小さいポリスチレンフォームを使用したパイプカバ - を採用する。

熱交換器評価確認実験装置の機器一覧を表 7 - 5 に示す。

表 7 - 5 熱交換器評価確認実験装置検討一覧表

機器名称	実験使用範囲、方法	メ - カ -	種類または型式
送風機	流量0.017kg/s以上、静圧（締め切り圧）3mmHg以上を検討	フルタ電機 淀川電機	電動ブロア（BTシリ - ズ） タ - ボ型電動ブロア - （BNシリ - ズ）
空気量制御	ダンパ - 制御 インバ - タ制御	ホダカ オムロン	
空気流量計	流量0.017kg/s以上、温度0 ～ 60 での流量測定が可能なもの検討	オ - バル	渦流量計（EXデルタ）
流量演算器（温度補正）	空気流量計範囲に適したもの	オ - バル	気体用（EL4120）
バ - ナ（送風機一体型）	燃料13A 入力4.2 ～ 9.3kwの範囲で検討	日精オ - バル	ガンタイプガスバ - ナ
バ - ナ制御盤	バ - ナ燃焼コントロ - ル（燃焼量調整）	日精オ - バル	燃焼装置一式
ガス流量計	燃料13A 熱量4.2 ～ 9.3kwの流量範囲の測定が可能なもの検討	オ - バル	熱式質量流量計（マスフロ - メ - タF-100）
流量演算器（温度補正）	ガス流量計に適したもの	オ - バル	気体用（EL4000）
排ガス流量計	流量0.017kg/s、温度300 ～ 500 流速1m/s ～ 2m/s、管径φ60 ～ φ90の範囲で検討	岡野製作所	ビト - 管式流量計（ガ - ド付ウエスタン型流速流量計） ビト - フロ - メ - タ
燃料	13Aボンベ		
水ポンプ	流量20l/min ～ 1000 l /minの範囲の測定が可能なもの検討	ツルミ テラダ 日本コントロ - ル工業	陸上ポンプ清水用（立形多段渦巻インラインポンプ） 陸上ポンプ自給式 電磁ポンプ
水ポンプ流量制御装置	周波数制御で流量コントロ - ル 圧力制御で流量コントロ - ル	ツルミ 日本コントロ - ル工業	陸上ポンプ制御装置一式 電磁ポンプ
水流量計	流量0.7L/h ～ 12m3/hの範囲の測定が可能なもの検討	オ - バル オ - バル キ - エンス	渦流量計 容量形式流量計（39形 ～ 45形） 電磁式流量センサ
水ストレ - ナ	使用流量計にあわせる	オ - バル	200メッシュ検討
流量演算器（温度補正）	水流量計範囲に適したもの	オ - バル	液体用（EL4000）
水タンク	90L用液体（水）タンク		
熱交換器液体出口圧力計 （蒸気の圧力測定用）	圧力-80 ～ 3000KPaの圧力範囲の測定が可能なもの検討	横河電機 長野計器 長野計器	圧力センサ 圧力センサ 密閉型圧力計（ブルドン管）
熱交換器ガス入出口の温度計	温度0 ～ 500 の温度範囲の測定が可能なもの検討	キ - エンス	小型温度センサ
熱交換器ガス入出口の圧力計	圧力-80 ～ 300KPaの圧力範囲の測定が可能なもの検討	キ - エンス	小型圧力センサ
熱交換器液体入出口の温度計	温度0 ～ 500 の温度範囲の測定が可能なもの検討	キ - エンス	小型温度センサ
熱交換器液体入口の圧力計	圧力0 ～ 1MPaの圧力範囲の測定が可能なもの検討	キ - エンス	小型圧力センサ
配管及び継ぎ手	配管用ステンレス鋼管（SUS304-TP）1/2B ～ 3B	厚木バルブ	JIS規格品
配管及び継ぎ手保温材（断熱材）	配管用ステンレス鋼管の保温（パイプカバ - 、マグパイプカバ - ）	関東ロックウ - ル	ポリスチレンフォ - ム、グラスウ - ル

7-4. 高効率多孔質金属型熱交換器の評価確認試験結果について

7-4-1. 概要

本エンジンシステムでは熱交換器の性能が極めて大切で改質装置、蒸気生成装置などのコンパクト化、性能改善に繋がる。特に改質装置では燃料の改質が吸熱反応である為、触媒の付着部で改質が始まり、吸熱しようとした時、熱交換器としての機能が十分に発揮されなければ反応は進行しない。従来の試験結果を検証すると（例えば平成10年度、11年度実施のいすゞセラミックス研究所の改質装置では触媒を含んだ繊維材をパイプに封入し、パイプの外側に高温ガスを循環させている。）触媒反応と熱の移動を同時に実行出来る構造となっていないため、触媒反応により雰囲気温度が低下し、その雰囲気がパイプ内側の隔壁と接触して吸熱する。そこには熱伝導の連続した系が成立せず、極めて効率の悪い改質作用が行われている。そこで金属多孔質体に触媒を付着させ、化学反応させ、その反応部分で吸熱させる事が出来れば極めて効率の良い改質装置を作る事が出来る。また、熱交換器の性能として重要な要素の1つはコンパクト性である。このコンパクト性を成立させる要素は熱交換器の熱通過率を大きくすることである。即ちこの熱交換性を向上させる事が今回の研究の中で極めて重要な項目であった。従来の検討結果と実験値に基づいて熱伝達率、熱通過率などを整理すると以下の様になる。

・多孔質材での排気ガスの流速が 10m/s での熱伝達率	95W/m ² ・K
・多孔質材での排気ガスの流速が 25m/s での熱伝達率	170W/m ² ・K
・水の自然循環時の熱伝達率	400W/m ² ・K
・多孔質材での自然循環の場合の熱伝達率	1500W/m ² ・K
・面積効果を考えた多孔質材での排気ガス熱伝達率	390W/m ² ・K
・湿り蒸気での熱伝達率	750W/m ² ・K
・水蒸気作製試験装置の平均熱通過率（目標値）	280W/m ² ・K
・コンパクト熱交換器の定義での熱通過率	200～400W/m ² ・K

7-4-2. 試作熱交換器の評価試験

1) 試験に用いた熱交換器

試作熱交換器本体を図7-5と図7-6に示す。

試作熱交換器の多孔質接合体を図7-7と図7-8に示す。

熱交換器本体外形寸法は 26×150×300 (mm) で試作し、前報告書で述べた多孔質体の長さ 260mm の圧力抵抗 3.1kPa を減らすため、長さを短くした多孔質体（多孔質体は品番 #2、寸法は 10×130×145 (mm)）を排ガス通路側と蒸気通路側にそれぞれ接合したものを今回の評価試験用にすることとした。

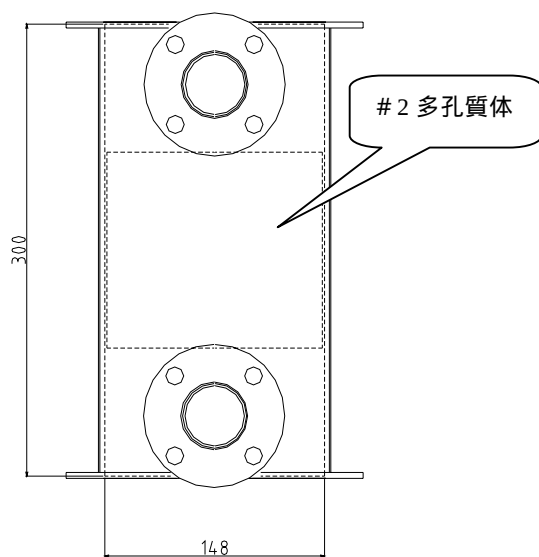


図 7 - 5 試作熱交換器の外形図

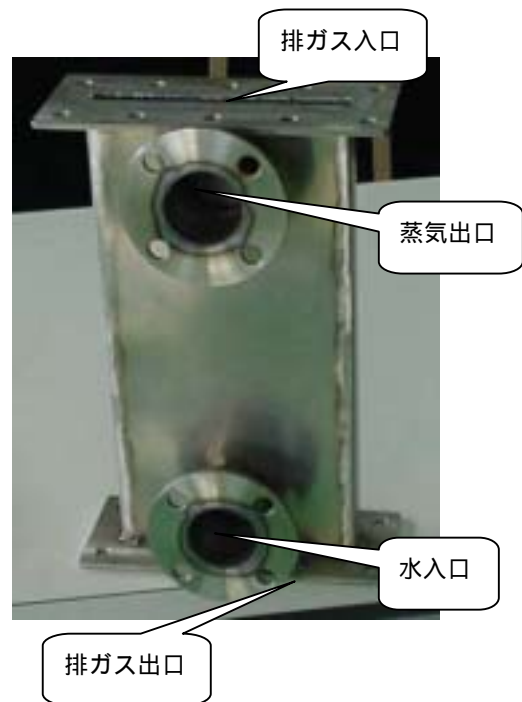


図 7 - 6 試作熱交換器の外観図

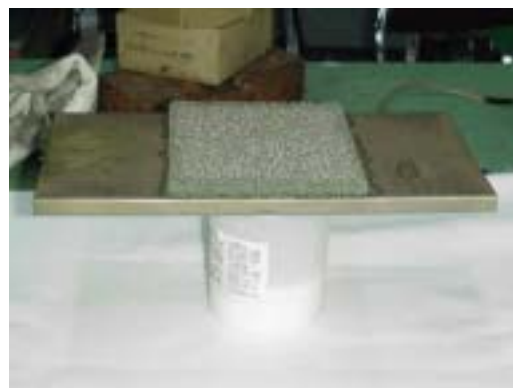
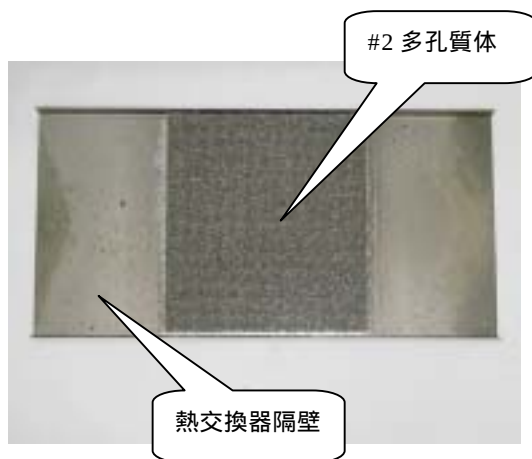


図 7 - 7 多孔質接合体上面（蒸気通路側） 図 7 - 8 多孔質接合体側面（ガス通路側）

2) 熱交換器本体の放熱低減について

図 7 - 9 に断熱材を巻いた熱交換器の外観図を示す。

前記の熱交換器本体からの放熱を抑えるために、保温材 25mm（イソウ・ルブランケット、熱伝導率 600 で $0.145\text{W/m} \cdot \text{K}$ ）を本体の全周に巻いた。また断熱材飛散防止の為、アルミホイルで包んでいる。



図 7 - 9 断熱材を巻いた熱交換器本体の外観図

7-4-3. 試作熱交換器の評価試験方法について

図 7 - 1 0 に熱交換器評価試験の測定箇所を示す。

断熱した熱交換器本体を前報告書で導入した実験装置に組み込み、熱交換器ガス入口流量（図 7 - 1 0 ㉓）、ガス入口温度（図 7 - 1 0 ㉔）、液体入口流量（図 7 - 1 0 ㉕）を変えながら評価確認試験を行った。

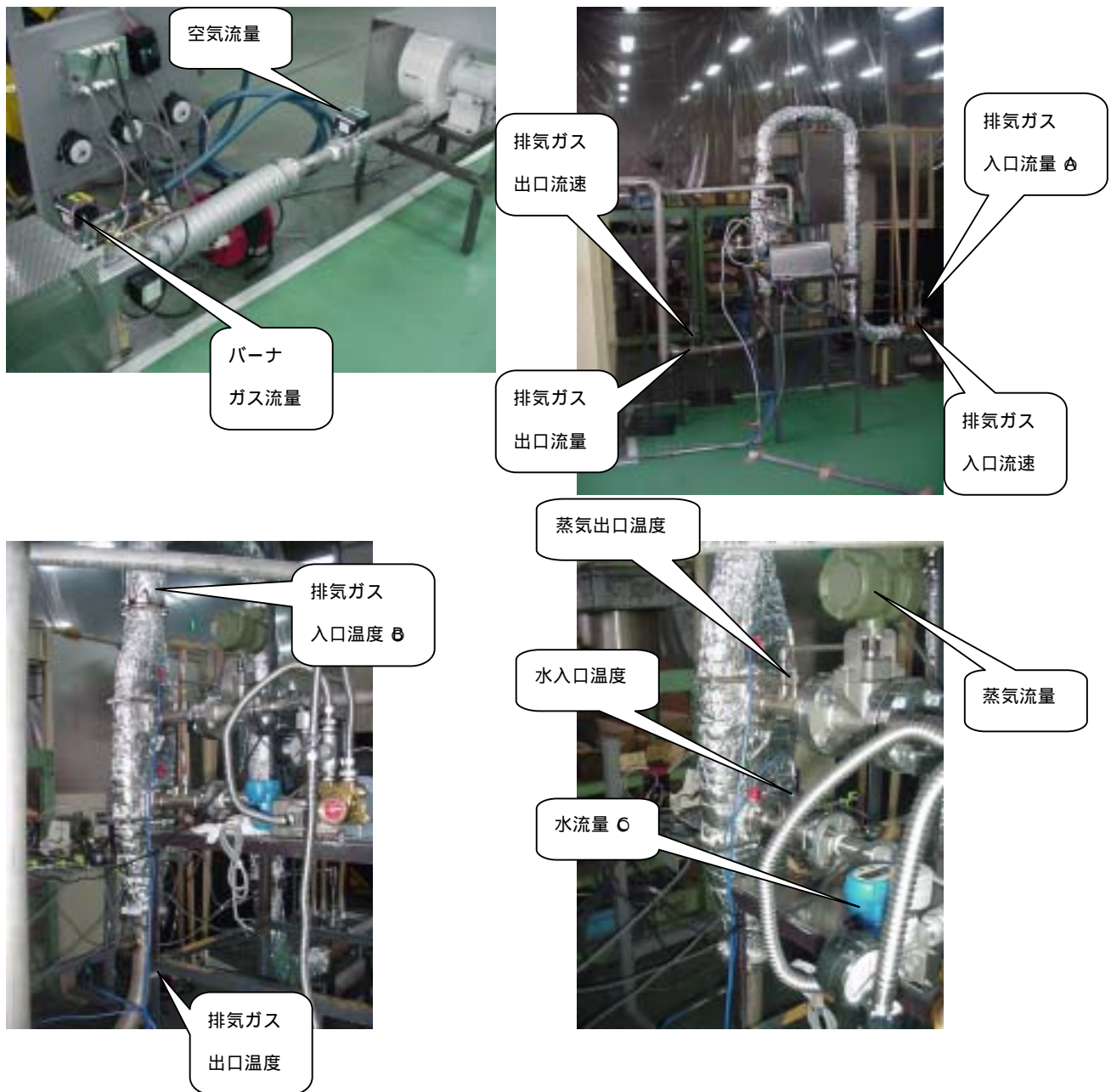


図 7 - 1 0 試作熱交換器評価試験の測定箇所

7-4-4. 試作熱交換器の評価試験結果

1) 評価試験結果について

表 7 - 6 に評価試験結果の一覧を示す。

表 7 - 6 試作熱交換器の評価試験結果

項目		設計目標値	測定結果	備考	
バーナ部	ガス流量 (m ³ N/h)	1.3 ～ 2.15	1.6		
	空気流量 (m ³ N/h)	47.3	38	熱交換器入口のガス流量とガス温度を調整するため変更	
	熱量 (kW)	17 ～ 27.5	19.7		
熱交換器部	排ガス入口	ガス流量 (kg/h)	61.2	57.3	空気流量の違いによるため
		ガス流速 (m/s)	25 以上	17.8	排ガス流量の違いによるため
		ガス温度()	350 ～ 500	555.4	
	排ガス出口	ガス流量 (kg/h)	61.2	56.8	空気流量の違いによるため
		ガス流速 (m/s)	25 以上	7.3	多孔質体の圧力抵抗によるため
		ガス温度()	250	336.4	
	水入口	水流量 (kg/h)	5.421	3.65	設計目標の蒸気温度にするために流量調整
		吐出圧力 (kgf/cm ²)	1.0	1.0	
		水温度 ()	20	20.6	
	蒸気出口	蒸気流量 (kg/h)	54.58	21.1	水流量の違いによるため
		蒸気温度()	200 ～ 250	232.4	
	算出値	排ガス側伝熱量 (kW)		4.505	3.69
熱交換効率 (%)		80 以上	80.5	目標達成	
交換熱量 (kW)		4.505	3.01		
平均温度差 ()		239.8	319.4		
熱通過率(W/m ² ・K)		280		極めて近い	

2) 評価試験結果の算出法

前記の評価試験結果より算出してみた。

・排ガス側の伝熱量の算出方法

排ガス流量 57.3kg/h = 0.0159kg/s ガス入口温度 555.4 ガス出口温度 336.4

500 の排ガス比熱 1.06kJ/kg・K とすると

$$0.00159 \times 1.06 \times (555.4 - 336.4) = 3.69\text{kJ/s} = 3.69\text{kW} \text{ となる。}$$

・熱交換効率の算出方法

水の流量 3.65kg/h (吐出圧力 1kgf/cm²) 水入口温度 20.6 蒸気出口温度 232.4

蒸気線図より水が吐出圧力 1 kgf/cm² で 20.6 から 232.4 の蒸気になるのに必要なエンタルピは 700kcal/kg、

実際の試験結果では上記の排ガス伝熱量 3.69kW から

$$3.69 \times 860 / 3.65 = 869.4\text{kcal/kg} \text{ であるため、この試作熱交換器の熱交換効率は}$$
$$700 / 869.4 = 0.805 = 80.5\% \text{ となる。}$$

・交換熱量の算出方法

上記の水流量 3.65kg/h エンタルピ 700kcal/kg より

$$(3.65 \times 700) / 860 = 2.97\text{kW} \text{ となる。}$$

・熱通過率の算出方法

熱通過率 = 交換熱量 / (平均温度差 × 伝熱面積) より求める。

ガス入口温度 555.4 ガス出口温度 336.4

水入口温度 20.6 蒸気出口温度 232.4

向流式平均温度差は

$$(555.4 - 232.4) - (336.4 - 20.6) / \ln (555.4 - 232.4) / (336.4 - 20.6) = 319$$

伝熱面積は前述の試作熱交換器本体寸法より

$$0.3\text{m} \times 0.148\text{m} = 0.0444\text{m}^2$$

交換熱量は上記より 2.97KW であるから、熱通過率は

$$2.97 / (319 \times 0.0444) = 211.5\text{W/m}^2 \cdot \text{K} \text{ となる。}$$

7-4-5. 考察

前記の算出方法で求めた結果、今回試作した熱交換器の評価性能は、熱交換効率 80.5%、熱通過率 $211.5\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$ となった。

多孔質金属材料を用いた試作熱交換器の設計目標値が、熱交換効率 80% 以上、熱通過率 $280\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$ であるから、極めて近くなった。

問題点としては次の 2 つが挙げられる。

- ・熱交換器排ガス通路の平均ガス流速が、評価試験結果より 12.55m/s (熱交換器入口流速と出口流速の平均値) で、排ガス側の熱伝達率が小さかったこと。
- ・多孔質体と熱交換器隔壁面の接合不良の影響で、伝熱面積がさらに小さくなったこと。

尚、コンパクト熱交換器の定義ではその熱通過率の値は $200 \sim 400\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$ であるから、今回試作した多孔質金属材料を用いた熱交換器は、小型で高性能な熱交換を可能にすることが評価結果よりわかった。

図 7 - 1 1 に今回試作した熱交換器多孔質体の接合方法と同条件で作製した接合体を切断したものを示す。

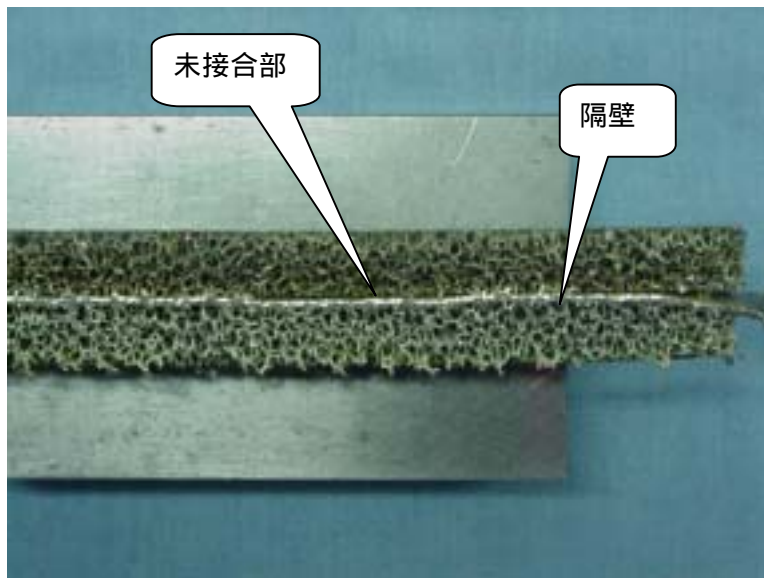


図 7 - 1 1 接合方法同条件での接合体の切断面

7-4-6. 今後の進め方

試作した熱交換器が設計目標値に対して、極めて近いことはわかったが、今後改善すべき項目を下記に示す。

1) 確実な多孔質接合体を製作する。

前記の図 7-11 で見られる多孔質体と隔壁に未接合部のない完全な接合体を試作する。

2) 排ガス通路の流速を上げる。

ガス流速による熱伝達率の影響が大きいため、スリット状の切れ込みをガスの流れ方向に設けた多孔質体の熱交換器を試作する。

3) 水通路側の流速を大きくする。

水側の通路を小さくして流速を大きくし、熱伝達率を高くする。

4) 多孔質材の熱伝導率を大きくする。

多孔質体と隔壁との接合具合によって、熱交換器の伝熱面積が大きく異なるため、接合後にアルミイズ処理をし、接合部をより強固にする熱交換器を試作する。この方法によって、確実な伝熱面積が得られると共に、熱伝導率の高いアルミニウムを用いることで、さらに熱通過率を上げる。(多孔質体材料の熱伝導率が、現状のニッケルの $60 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ からアルミニウムの $120 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ になるので多孔質材部分の熱伝達率が 2 倍になる。)

参考資料 ・ 日本機会学会 蒸気 i - s 線図

8. 改質装置の試作実験

8-1. 改質反応温度依存性評価

8-1-1 改質触媒試作検討

1. 改質触媒組成選定

CH₄のCO₂改質に関して、既に実施された財団法人シップ・アンド・オーシャン財団における調査を除く平成11年以降について、最新の改質触媒の組成動向及び試験結果について調査した。

(1) 調査方法

平成11年1月～平成14年4月において以下に示すJICST調査を行った(表8-1)。

表8-1 検索式及び件数

	検索式	件数
	天然ガス	6411
	メタン	11572
	触媒	61105
	改質	12986
	CO ₂ +二酸化炭素+炭酸ガス	26285
	(+) * *	614
	(+) * * *	328

検索式 の328件の文献中からさらに抄録を参照し、関連のある42件を抽出し、整理した。

(2) 調査結果

平成11年度の研究成果及び文献調査結果を踏まえ、CO₂改質触媒については高活性な成分として活性金属には貴金属系のPt、Ru^{1,2)}及びNi、触媒担体にはAl₂O₃^{3~8)}を選定した。また、炭素析出抑制には、CeO₂又はMgO⁹⁾を添加することが有効であることからこれら2種を選定した。一方H₂O改質触媒については多くの文献等で報告されている代表的な活性金属であるNi、Ruを選定し、以下に示す触媒系において組成を変化させ試作することとした。

〔改質触媒組成〕

CO₂改質触媒 : Ni - Ru - Pt - CeO₂ - MgO / Al₂O₃
(5~10) (0~3) (0~3) (5~10) (0~3wt%)

H₂O改質触媒 : Ni - Ru - CeO₂ - MgO / Al₂O₃
(0~10) (0~3) (5~10) (0~3wt%)

2. 改質触媒試作

本研究における改質触媒は、基材には伝熱性の良さからメタル多孔体を使用し、そのメタル多孔体にアルミナを担持し、更に貴金属及びNiを順次担持した。触媒試作にあたってはメタル多孔体に均一に分散性よく触媒担体であるアルミナを担持することが重要であるため、適正なアルミナ担持条件を把握した後、触媒活性金属を担持する試作検討を行った。

(1) メタルへのアルミナ担持方法の検討

- A. メタルへのアルミナ担持については、メタルとアルミナの表面状態や熱膨張係数の違いにより、アルミナが剥離又は脱落する可能性があるため、密着性よく所定量のアルミナが担持できる担持法を見出した後、触媒を試作していく必要がある。メタルへのアルミナ担持方法としては、浸漬法、蒸着法、溶射法等が挙げられるが、蒸着法や溶射法等では、密着性という観点では非常に有用であるものの、メタル多孔体内部の骨格に対して均一に製膜すること及び膜厚を制御することが困難であるため浸漬法が適切な担持法と考えられる。従って本検討では、メタル多孔体に密着性よく所定量のアルミナが担持できる最適なアルミナ担持法を見出すことを目的に、浸漬法において出発原料、溶液濃度、添加剤を変化させ、これらパラメータがアルミナ担持量及び担持状況に与える影響について把握した。メタル多孔体を脱脂後、調製したアルミナ原料溶液を用いて浸漬によるアルミナ担持を行った。

[基本条件]

メタル多孔体：Ni-Cr, 2g, 孔径 1.9mm、比表面積 1000m²/m³

孔径 1.3mm、比表面積 1700m²/m³

孔径 0.8mm、比表面積 2500m²/m³

担持量：約 3wt%

乾燥条件：室温(室温～200)、12h

焼成条件：600 (500～650)、2h (1～3h)

- B. メタル多孔体の骨格表面にアルミナを均一に分散性よく浸漬担持するための出発原料としては、溶液ベース、ゾル、スラリーに大別することができるため、それぞれに適正な出発原料を文献調査^{10～16)}より選定し、各種アルミナ原料溶液を調製した。また親和性向上効果や増粘効果を期待し、以下のような添加物を選定し溶液を調製した。

[出発原料]

(a) アルミナゾル・・・・・・・・・・(ゾル)

(b) 硝酸アルミニウム・・・・・・・・・・(溶液)

(c) アルミニウムイソプロポキシド・・・・・・・・(溶液)

(d) γ-アルミナ・・・・・・・・・・(スラリー)

[添加剤]

- ・ プロピレングリコール
- ・ ポリビニルアルコール
- ・ メチルセルロース

上記出発原料を用いたアルミナ担持状況を光学顕微鏡及び電子顕微鏡(SEM)で観察した。

C. 各種アルミナ原料を用いて担持試験を行った結果を次の表 8-2 にまとめる。

表 8-2 アルミナ担持結果

Al ₂ O ₃ 出発原料	溶媒	担持状況
アルミナゾル	水	(部分的に凝集、剥離)
硝酸アルミニウム	↑	(担持量小)
Al イソプロポキシド	水 シクロヘキサン	(部分的に凝集、剥離)
γ-Al ₂ O ₃ (粉末)	水	○ (良好)

D. 目視及び顕微鏡による担持状況結果を以下にまとめる。

- (a) アルミナゾルを用いた場合、粘性を調整して所定の担持量を得ることが出来るが、焼成後のアルミナは分散性が悪く一部凝集してメタル骨格に担持されているため脱落し易い。またメタル骨格に薄く担持されている部分には多数のクラックが生じており、非常にもろく剥離しやすい。
- (b) アルミニウムイソプロポキシドの場合、ゾルゲル法により担持量を確保することができる。しかし焼成後にアルミナの分散性が悪く凝集し、容易に脱落してしまう。溶媒にシクロヘキサンを用いた溶液の場合には、比較的分散性よくアルミナを担持することが出来るが、焼成後のアルミナには多数のクラックが生じておりメタルとの密着性は弱い。
- (c) 硝酸アルミニウムの場合は、浸漬直後、溶液として所定量のアルミニウムを保持することが困難なため、担持量はわずかである。溶液濃度、粘性を変化させたが、焼成後のアルミナは分散性が悪く、局所的に凝集してメタル骨格に担持されているため脱落し易い。
- (d) アルミナ粉末を出発原料としたスラリーは添加剤を加えることでクラックが無く良好な担持結果を得た。

図 8-1 に良好な担持状況である γ アルミナ粉末を出発原料としたアルミナスラリーを用いたアルミナ担持メタル多孔体の SEM 写真を示す。表面写真よりアルミナがメタル多孔体骨格表面に凝集せず分散して担持されており、また骨格断面写真よりメタル多孔体骨格表面に約 $5\mu\text{m}$ の厚さでアルミナが担持されていることが分かる。以上の結果より、各種アルミナ担持法の中では、 γ -アルミナ粉末を出発原料とし添加剤を加えたスラリーを用いることで、メタル表面に所定量のアルミナを担持することができ、最適であった。

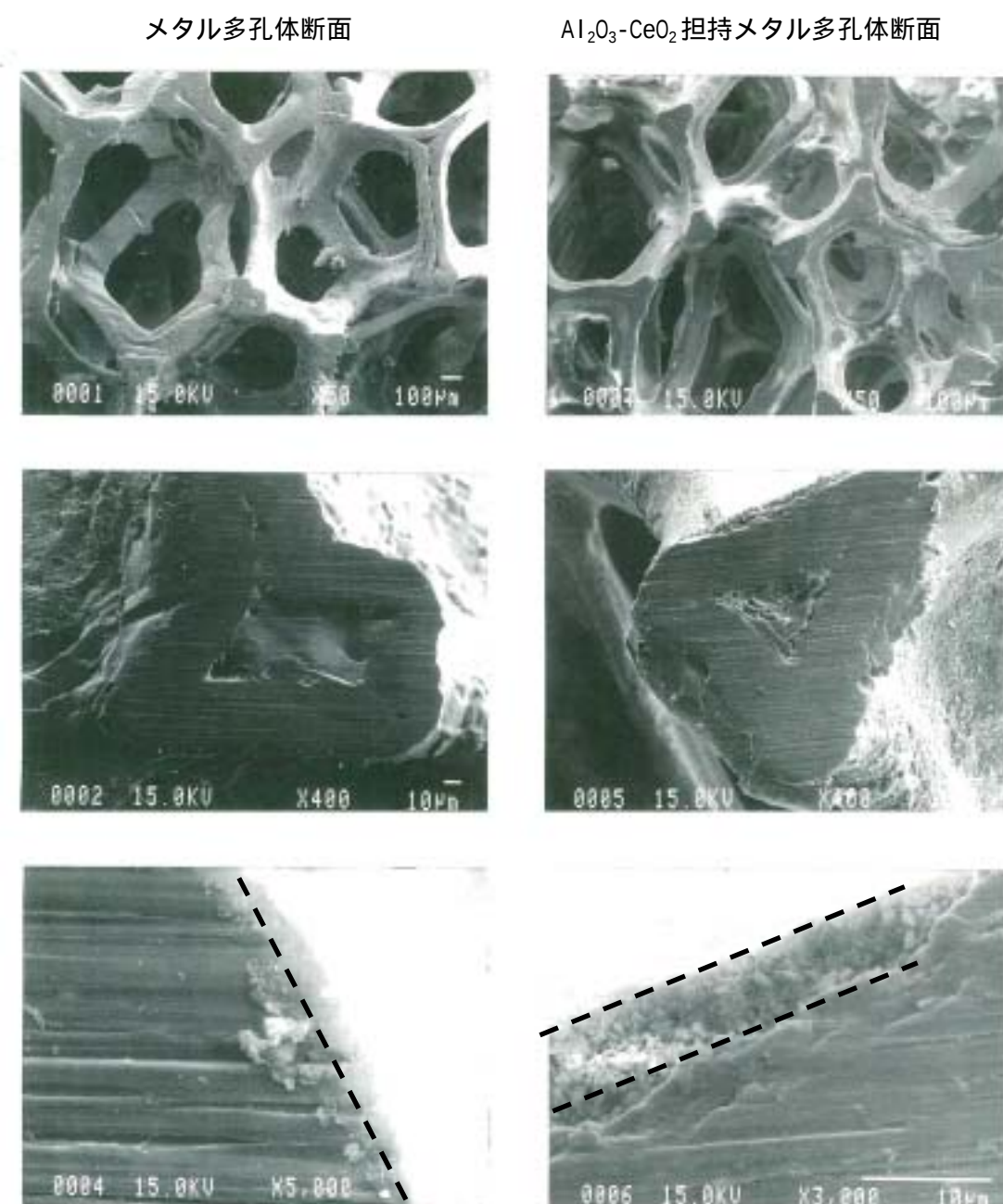


図 8-1 アルミナ担持メタル多孔体の断面 SEM 写真

(2) アルミナ担体への活性金属担持条件の検討

A. アルミナ担持検討により得られた最適な方法によりアルミナを担持した後、触媒活性金属である貴金属及びNiを担持したテストピース触媒サンプルを試作し、担持状況の確認を行った。一連の触媒担持フローを図8-2に示す。

[担持方法]

含浸法

[原料溶液]

- ・硝酸ルテニウム
- ・ジニトロジアミン白金硝酸溶液
- ・硝酸ニッケル
- ・硝酸マグネシウム

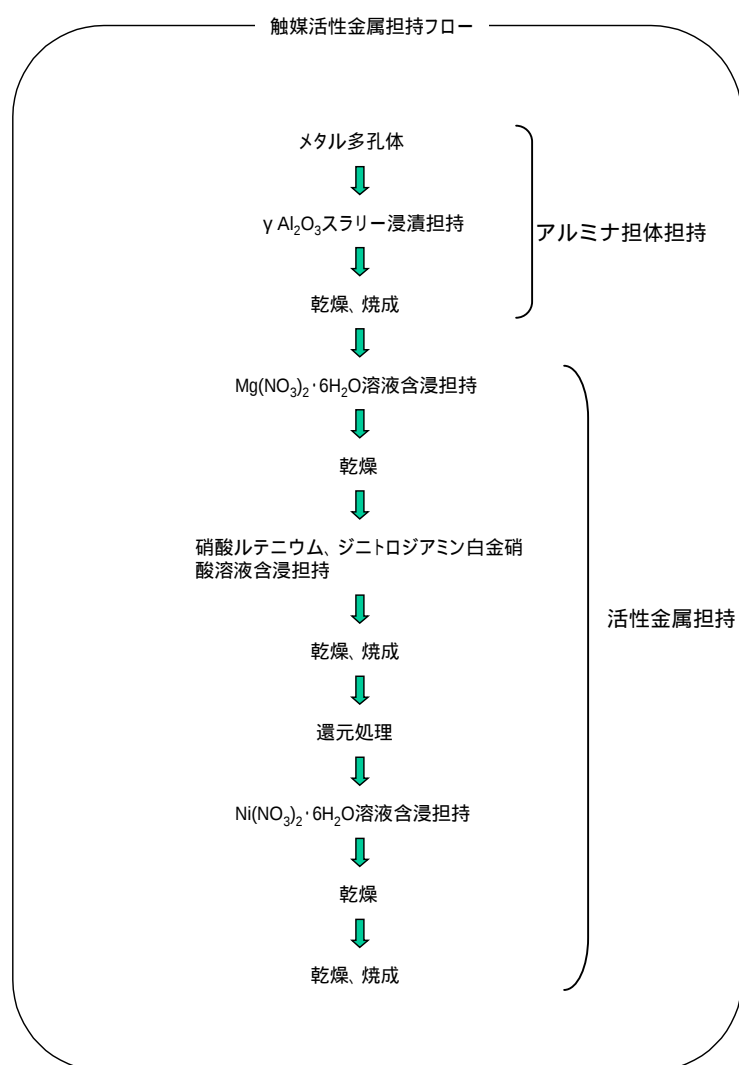
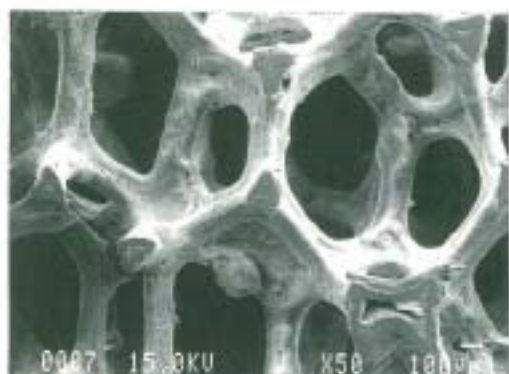


図 8-2 触媒担持フロー

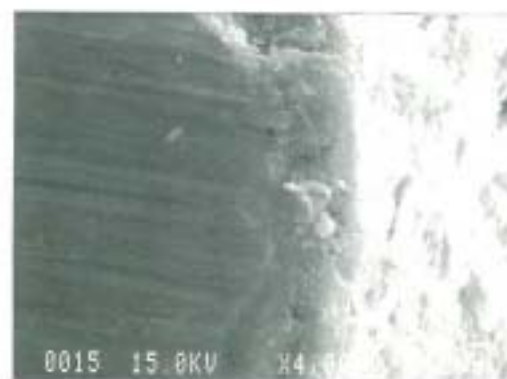
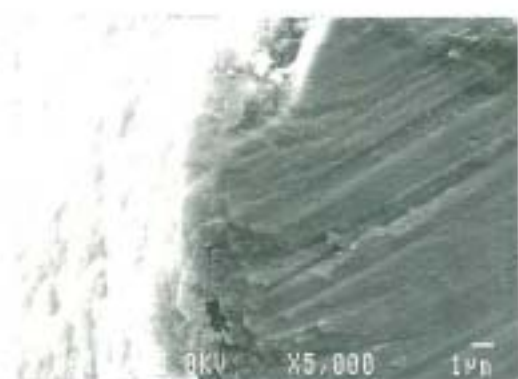
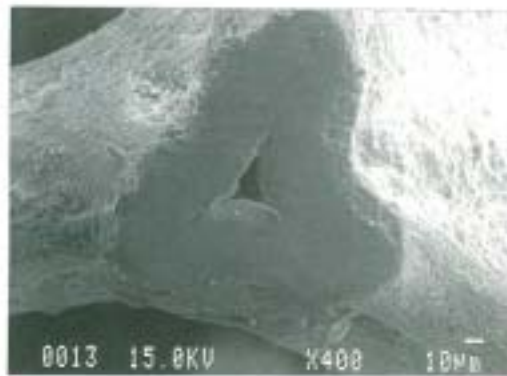
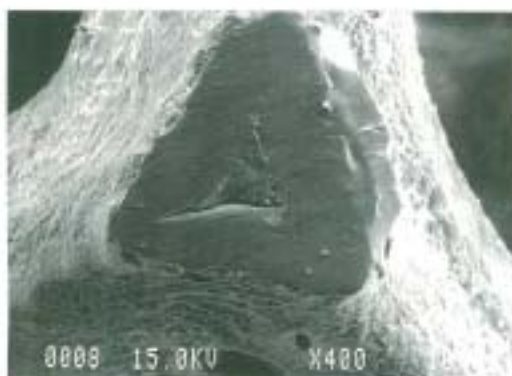
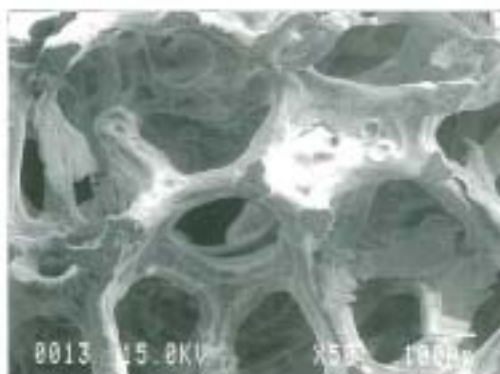
B. 触媒活性金属担持結果及び考察

アルミナ担体への触媒活性金属担持状況を光学顕微鏡、電子顕微鏡(SEM)観察及びX線マクロアナライザー(EPMA)による面分析を行った。試作した触媒中で代表的なものとして A-3(3wt%Ru - 10wt%Ni - 10wt%CeO₂ - Al₂O₃)及び A-5(2wt%Ru - 1wt%Ru - 10wt%Ni - 3wt%MgO-10wt%CeO₂ - Al₂O₃)の SEM 写真及び EPMA による面分析を行った結果を図 8-3、8-4 に示す。いずれのサンプルも触媒層が数 μm の厚さで分散性よくほぼ均一にメタル多孔体骨格表面に担持されていることが確認できた。また触媒表面の面分析結果より、触媒活性金属はアルミナ表面に分散して担持されてことから良好な改質触媒を試作することが出来たと考えられる

試作触媒 A-3 断面



試作触媒 A-5 断面



3wt%Ru-10wt%Ni-10wt%CeO₂-Al₂O₃

wt%Ru-1wt%Ru-10wt%Ni-3wt%MgO-10wt%CeO₂-Al₂O₃

図 8-3 試作触媒(A-3 及び A-5)の表面及び断面 SEM 写真

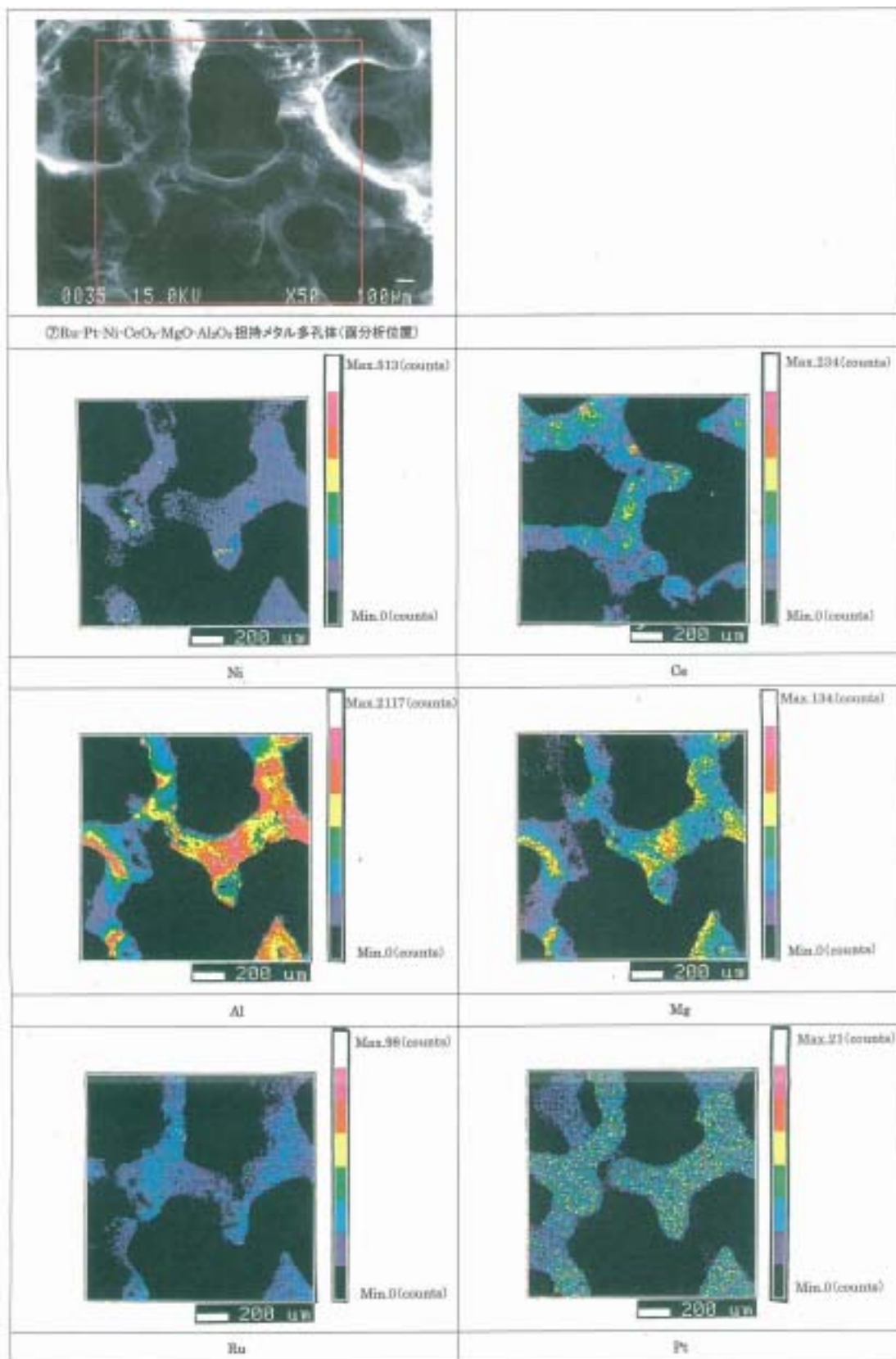


図 8-4 触媒 A-5(2wt%Ru-1wt%Ru-10wt%Ni-3wt%MgO-10wt%CeO₂-Al₂O₃)面分析結果

8-1-2 初期活性評価試験（触媒スクリーニング）

試作したテストピース触媒を用いて触媒スクリーニングのための初期活性評価を実施した。
なおスクリーニングは CO₂ 改質及び H₂O 改質のそれぞれについて行った。

- ・ CO₂ 改質反応



- ・ H₂O 改質反応



(1) 試作改質触媒組成

高活性かつ炭素析出を抑制した以下の触媒組成において組成割合を変化させたメタル多孔体型改質触媒を試作した（表 8-3）。

表 8-3 試作触媒組成一覧

No.	Ni (wt%)	Ru (wt%)	Pt (wt%)	CeO ₂ (wt%)	MgO (wt%)
A-1	10	-	-	10	-
A-2	-	3	-	↑	-
A-3	10	↑	-	↑	-
A-4	10	2	1	↑	-
A-5	10	↑	↑	↑	3
A-6	-	3	-	↑	↑
A-7	-	5	-	↑	↑
A-8	10	3	-	↑	↑
A-9	10	5	-	↑	↑
A-10	1	3	-	↑	↑

- ・ メタル多孔体：80%Ni-20%Cr、孔径 0.8mm、比表面積 2500m²/m³、φ 20 × 10mm(約 1.7g)
- ・ (Al₂O₃) / (メタル多孔体) = 10/90 （重量比）
- ・ 触媒活性金属担持量：Al₂O₃ 重量に対する各 wt%

[触媒前処理条件]

- ・ 安定化处理：100%N₂、800 、1 時間

* 安定化处理については、予め触媒を試験温度より高温に保持し、試験温度での安定性を保つために行った。

- ・ 水素還元処理：100%H₂、450 、3 時間

(2) 試験装置

図 8-5 に試験装置フロー、図 8-6 に試験装置外観写真を示す。また、図 8-7 に反応器イメージ図を示す。熱伝対の位置は、触媒層直上及び直下として、上下熱伝対により電気炉を制御し触媒層を均一の温度に保った。

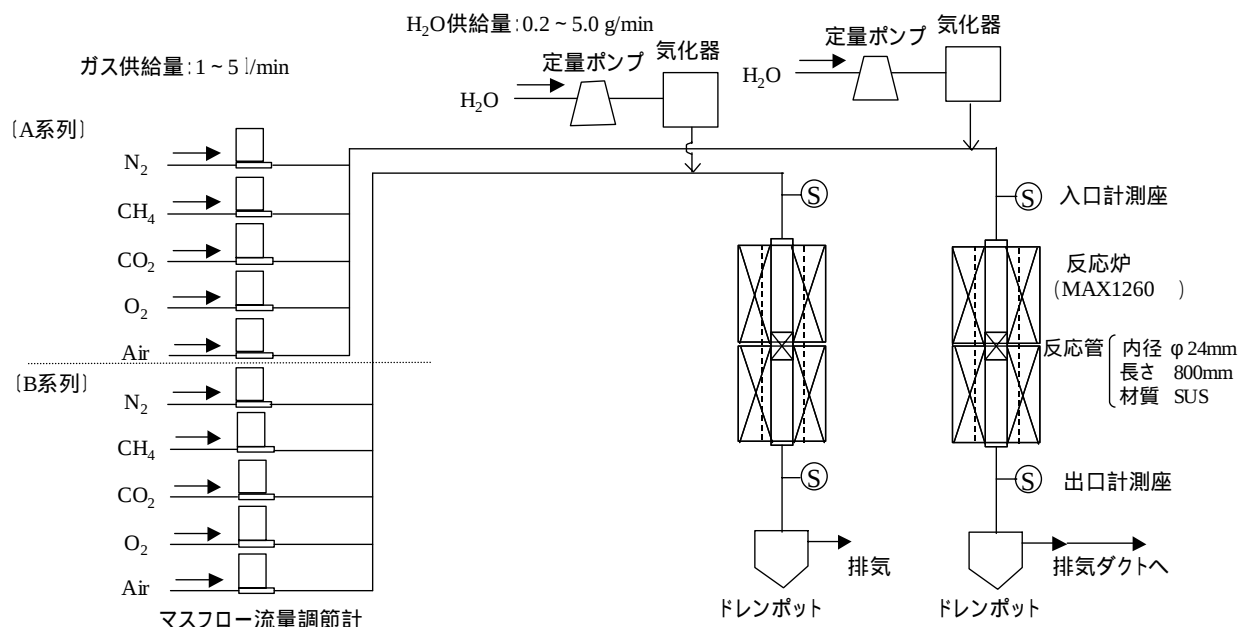


図 8-5 改質触媒評価試験装置フロー図

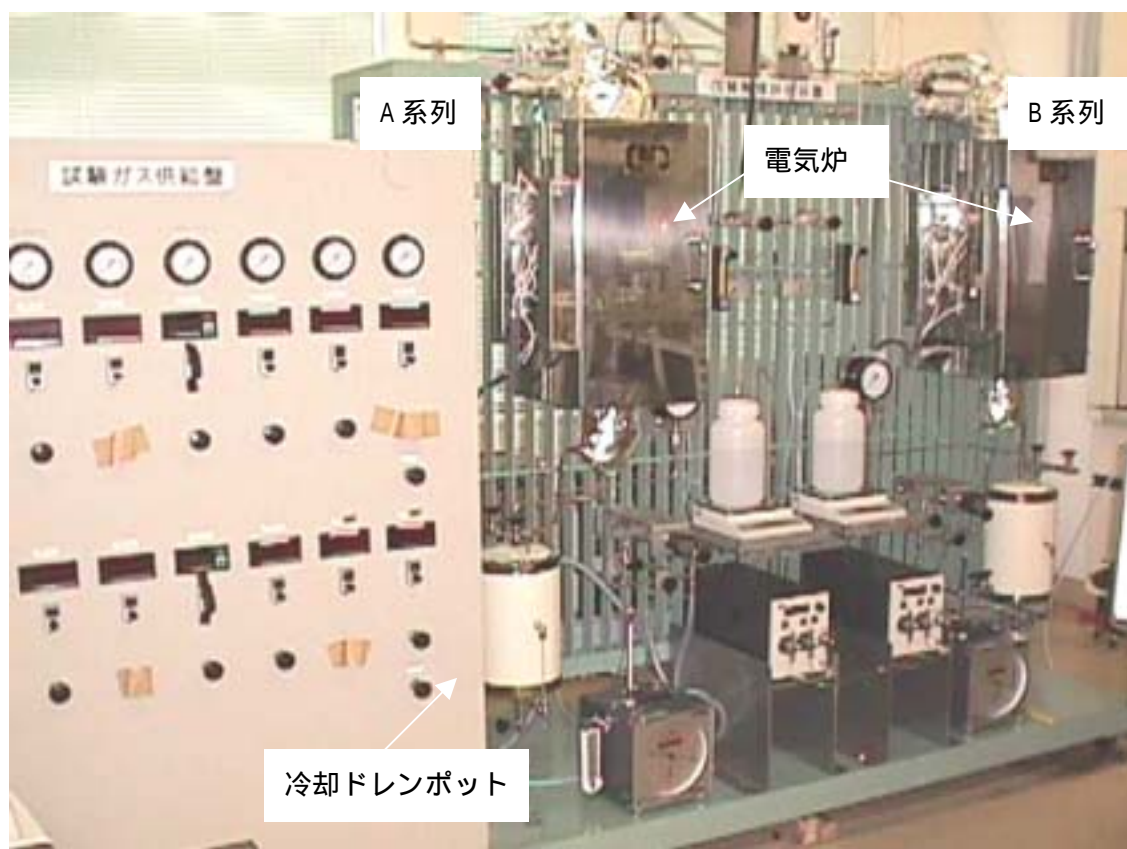


図 8-6 改質触媒評価試験装置外観写真

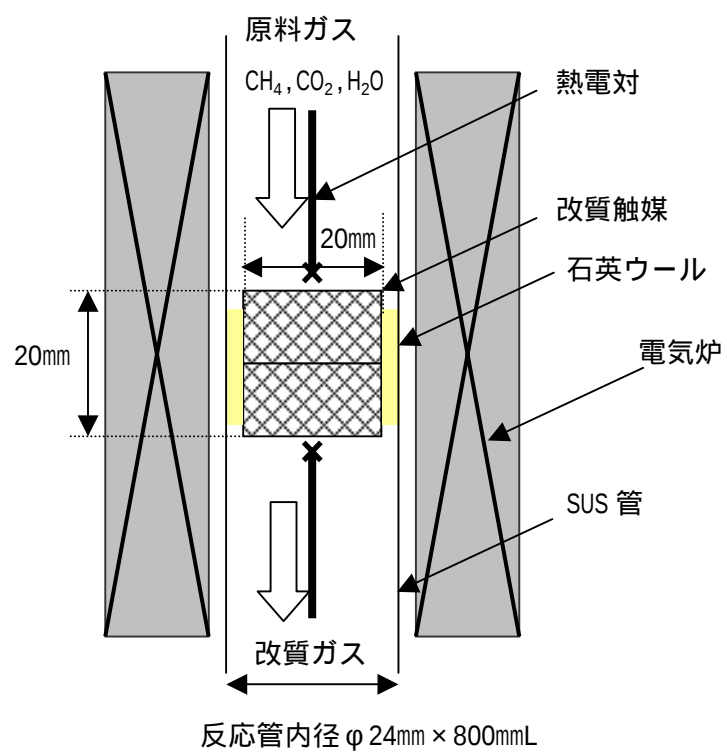


図 8-7 反応器イメージ図

(3) 試験方法

出口ガス (CH₄、CO₂、H₂、CO) をガスクロマトグラフィーにて分析した。

(4) 試験結果及び考察

各種改質触媒サンプルを用いた CO₂ 改質及び H₂O 改質初期活性試験結果を図 8-8、8-9 に示す。

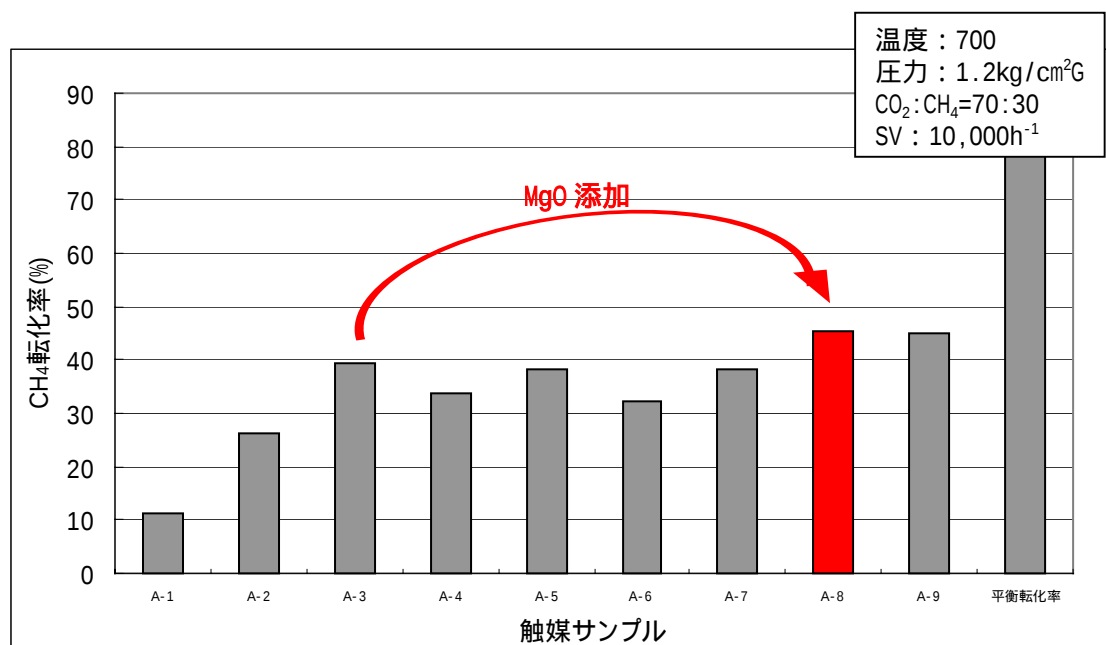


図 8-8 CO₂ 改質条件での初期活性試験結果

注) CH₄ 転化率 = $(1 - \text{CH}_4\text{out} / \text{CH}_4\text{in}) \times 100$

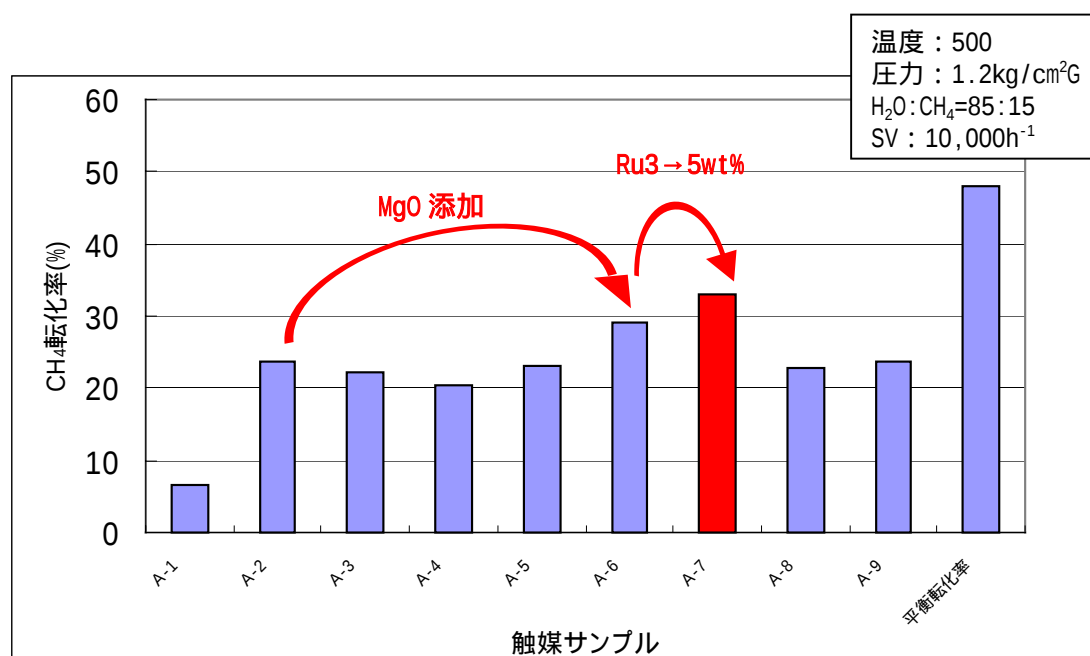


図 8-9 H₂O 改質条件での初期活性試験結果

注) CH₄ 転化率 = $(\text{CO}_2 + \text{CO})\text{out} / (\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{CO})\text{out} \times 100$

先ず A-1～A-5 触媒を試作しスクリーニングした結果、CO₂ 改質条件では Ni と貴金属の複合化により活性が向上し、A-3 及び A-5 が高い CH₄ 転化率を示した。ただし A-4 と A-5 を比較すると MgO を添加することにより CH₄ 転化率、H₂ 及び CO 生成量が向上していることより、A-3 触媒に MgO を添加することで更に活性が向上するものと考えられる。H₂O 改質条件では、Ni と貴金属の複合化の効果は CO₂ 改質ほど顕著ではなかった。貴金属元素の異なる A-2～A-5 については、CH₄ 転化率、H₂ 及び CO 生成量はほとんど変わらず活性に大きな差は見られなかったが、A-4 と A-5 を比較すると CO₂ 改質と同様に MgO を添加することにより活性が向上すると考えられる。従ってもっとも組成系が単純である A-2 触媒に MgO を添加することで更に活性が向上するものと考えられる。

上記結果を踏まえ、MgO 添加及び貴金属量増大による活性向上を狙い A-6～A-9 触媒を試作し、スクリーニングした。CO₂ 改質条件では、貴金属量の効果はほとんど無く、A-3 に MgO を添加した A-8 触媒が最も高い活性を示した。一方、H₂O 改質条件では、A-2 触媒に MgO を添加及び Ru 貴金属量（3→5wt%）を増大させることにより更なる活性向上が図れた。上記スクリーニング結果より、それぞれの改質に対して最も高活性である触媒は以下の通りである。

CO₂ 改質触媒：A-8 触媒(10wt%Ni-3wt%Ru-3wt%MgO-10wt%CeO₂-Al₂O₃)

H₂O 改質触媒：A-7 触媒(5wt%Ru-3wt%MgO-10wt%CeO₂-Al₂O₃)

MgO 添加により転化率が向上した理由については以下のように考えられる。
MgO は塩基性酸化物であり、H₂O や酸性ガスである CO₂ を吸着する傾向がある。従って、MgO 添加により H₂O や CO₂ の吸着が促進され、触媒表面上は CH₄ との反応ガスである H₂O や CO₂ 濃度が高くなる。その結果、触媒活性金属である Ni や Ru に吸着される CH₄ との反応が促進され、CH₄ 改質の反応速度が速くなり、転化率が向上したと考えられる。

8-1-3 SV 及び温度依存性評価試験

初期活性評価より得られた高活性な触媒を用いて CO₂ 改質及び H₂O 改質について SV 及び温度依存性評価を実施した。

(1) 供試触媒

・CO₂ 改質触媒

A-8 触媒：10wt%Ni-3wt%Ru-3wt%MgO-10wt%CeO₂-Al₂O₃

A-3 触媒：10wt%Ni-3wt%Ru-10wt%CeO₂-Al₂O₃

・H₂O 改質触媒

A-7 触媒：5wt%Ru-3wt%MgO-10wt%CeO₂-Al₂O₃

A-2 触媒：3wt%Ru-10wt%CeO₂-Al₂O₃

(2) SV、温度変化試験結果及び考察

SV、温度変化試験結果を図 8-10～8-14 及び表 8-4 に示す。

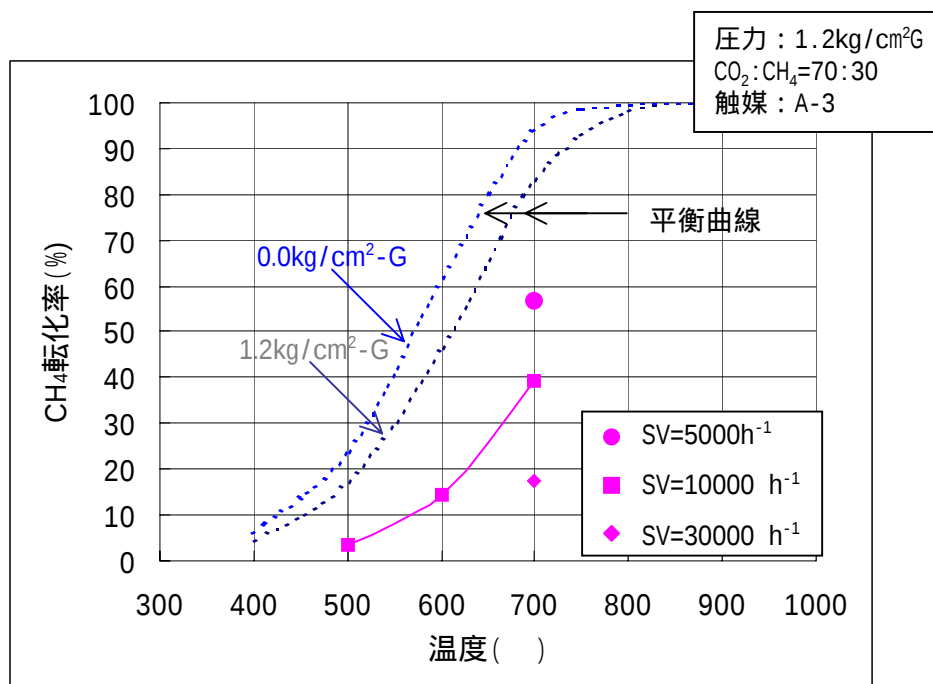


図 8-10 CO₂ 改質触媒の SV 及び温度依存性(圧力 : 1.2kg/cm²-G)

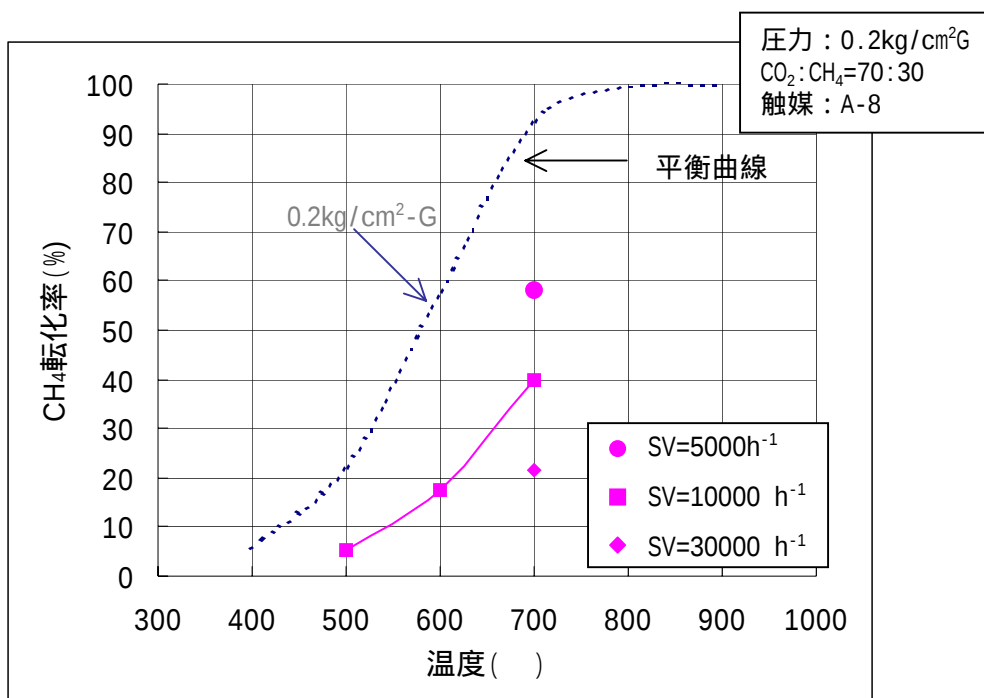


図 8-11 CO₂ 改質触媒の SV 及び温度依存性(圧力 : 0.2kg/cm²-G)

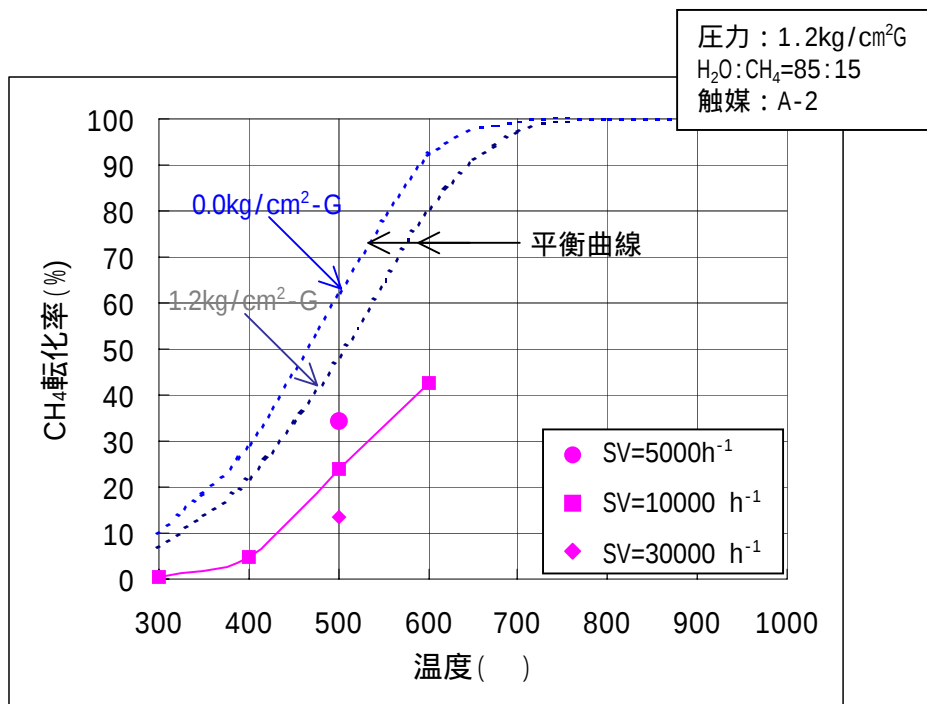


図 8-12 H₂O 改質触媒の SV 及び温度依存性(圧力 : 1.2kg/cm²-G, H₂O:CH₄=85:15)

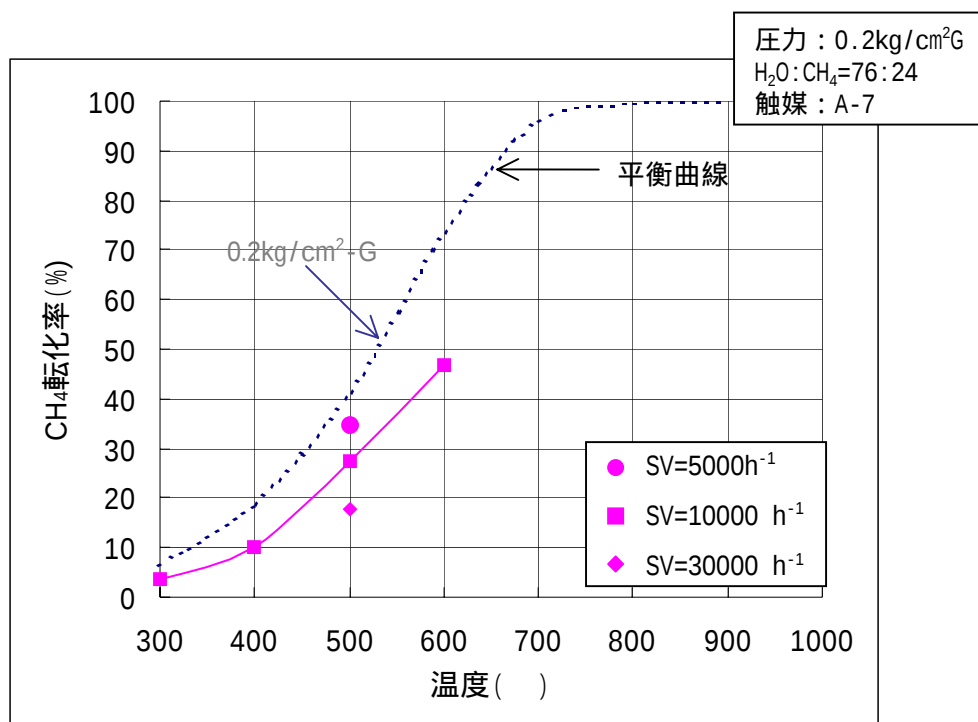


図 8-13 H₂O 改質触媒の SV 及び温度依存性(圧力 : 0.2kg/cm²-G, H₂O:CH₄=76:24)

表 8-4 SV 及び温度変化試験サンプル重量変化

	試験時間 (h)	サンプル重量(g)				炭素析出量(g)
		試験前		試験後		
		上	下	上	下	
CO ₂ 改質	4.6	1.7261	1.6905	1.8284	1.7235	0.1353
H ₂ O 改質	5.7	2.0218	1.6575	2.0173	1.6569	-0.0051

CO₂ 及び H₂O 改質の目標改質率は、CO₂ 改質率:50% (700)、H₂O 改質率:65% (500) であり連続改質器として CO₂+H₂O 改質率が 80%である。圧力は 1.2kg/cm²G に比べて 0.2 kg/cm²G にすることで、CH₄ 転化率は向上し、さらに触媒組成の適正化を図った CO₂ 改質触媒(A-8)及び H₂O 改質触媒(A-7)が高い性能を示した。CO₂ 改質については A-8 触媒を用いて SV = 5000 h⁻¹程度で十分目標値を達成できる。total (CO₂+H₂O) 改質率: 80%という研究目標に対しては、SV < 5000 h⁻¹ に設定すれば開発した CO₂ 改質触媒(A-8)及び H₂O 改質触媒(A-7)を組み合わせると total (CO₂+H₂O) 改質率: 80%を達成できると考えられる。なおこの結果は、理想的な H₂O 改質条件下での結果であり、連続改質器、つまり CO₂ 改質の出口ガス組成(CH₄, CO₂, H₂O, H₂, CO)で H₂O 改質を行う試験を実施し、検証する必要がある。

表 8-4 より、H₂O 改質ではサンプル重量に変化は見られず炭素は析出していないと考えられる(重量が減少しているのは、サンプル取り出し時に触媒成分が落下したためである)。しかし、CO₂ 改質ではサンプル重量増加しており、著しく炭素析出が見られた。この炭素析出は Ni 金属に起因していると考えられる¹⁷⁾。従って、CO₂ 改質触媒においては炭素析出を抑制するために Ni 担持量を低減させる検討を行う必要性がある。

改質率は以下のように定義した。

$$\text{CO}_2 = \text{CH}_4 \text{ 転化率} = (1 - \text{CH}_4\text{out} / \text{CH}_4\text{in}) \times 100$$

$$\text{H}_2\text{O 改質率} = \text{CH}_4 \text{ 転化率} = (1 - \text{CH}_4\text{out} / \text{CH}_4\text{in}) \times 100$$

又は

$$= (\text{CO}_2 + \text{CO})\text{out} / (\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{CO})\text{out} \times 100$$

8-1-4 CO₂ 改質触媒炭素析出抑制検討

CO₂ 改質触媒について Ni 担持量と CH₄ 転化率及び炭素析出量の間係を把握し、炭素析出を抑
制できる触媒組成の検討を行った。その結果を図 8-14、8-15 に示す。

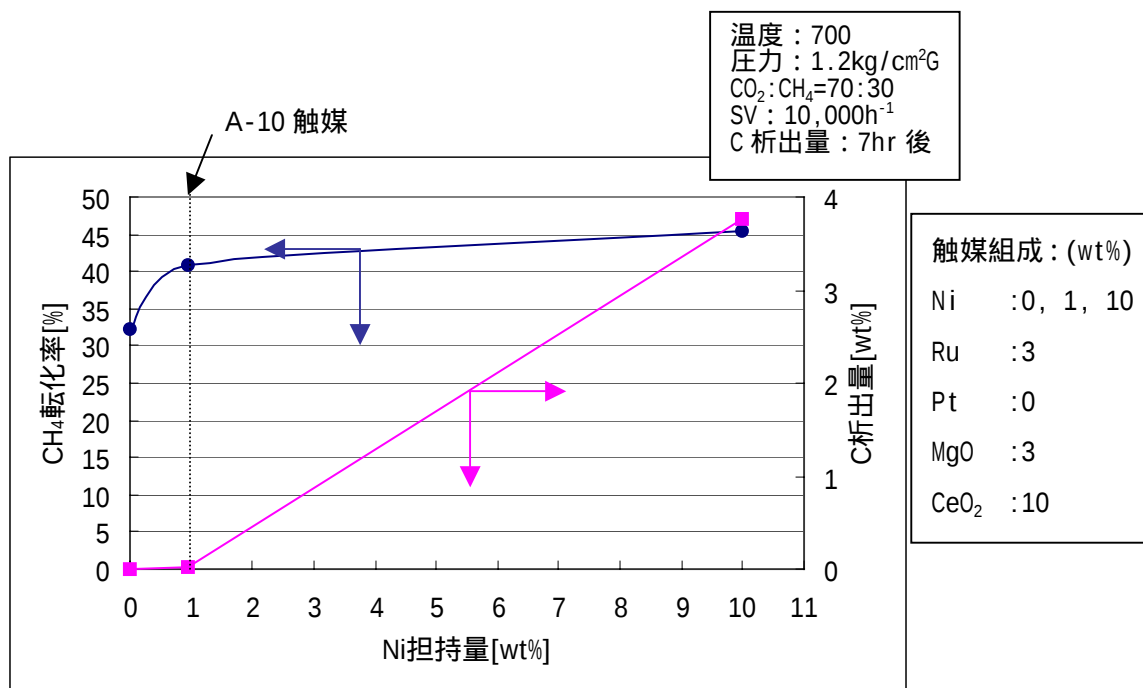


図 8-14 CO₂ 改質触媒における Ni 担持量と CH₄ 転化率及び炭素析出量の間係

C 析出量は、C 析出量[g]/触媒重量[g] × 100 で定義

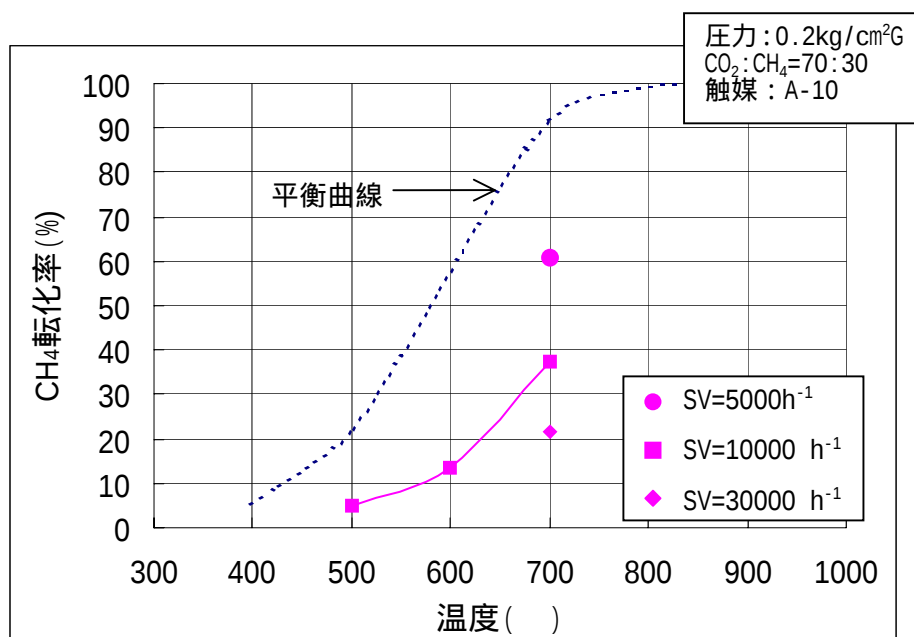


図 8-15 炭素抑制型触媒(A-10)の SV 及び温度変化試験結果

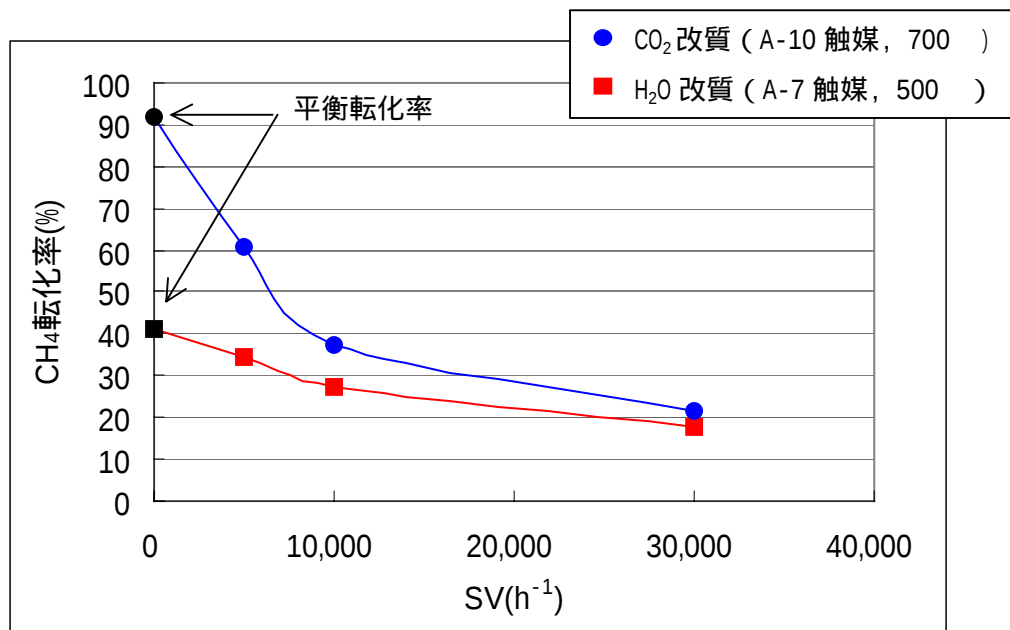


図 8-16 炭素抑制型触媒(A-10)及び H₂O 改質触媒の SV 依存性

この結果より、炭素析出に関しては Ni 担持量を低減することで抑制することができ、また転化率は Ni と Ru の複合化により向上するが、わずかに Ni 金属が存在すれば活性は向上する。SOF 委託研究目標に対しては、図 8-16 の外挿値より、SV を約 3200 h⁻¹ に設定すれば開発した CO₂ 及び H₂O 及び改質触媒を組み合わせ total (CO₂+H₂O) 転化率：80%を達成できると考えられる。よって、Ni 担持量を 10→1wt%に低減した下記 A-10 触媒組成が CO₂ 改質触媒組成としては適正であると考えられる。

A-10：1wt%Ni-3wt%Ru-3wt%MgO-10wt%CeO₂ / Al₂O₃

8-1-5 触媒エージング試験

CO₂改質触媒及びH₂O改質触媒の性能安定性を把握するため、約80時間のエージング試験を行った。

(1) 供試触媒

- ・CO₂改質触媒

A-10 触媒：1wt%Ni-3wt%Ru-3wt%MgO-10wt%CeO₂-Al₂O₃

- ・H₂O改質触媒

A-7 触媒：5wt%Ru-3wt%MgO-10wt%CeO₂-Al₂O₃

(2) 測定項目

- ・CH₄転化率(1日朝、夜の2回)→エージング試験条件のまま出口ガスをサンプリング
- ・サンプル重量(約80時間の試験後)

(3) エージング試験結果及び考察

A. CO₂改質試験結果

図8-17にH₂O改質のCH₄転化率の経時変化を示す。CO₂改質条件では若干の性能変動見られたことから、わずかではあるがカーボンが析出していると考えられる。従って、本触媒については長期的な耐久性を確認する必要があるが、再生により対応できると考えられる。

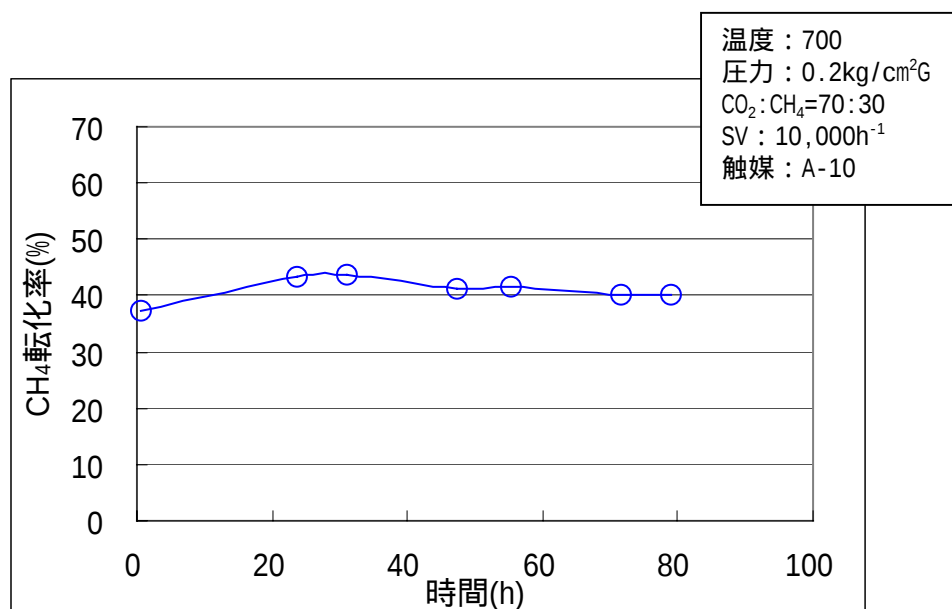


図 8-17 CO₂改質におけるCH₄転化率経時変化

B. H₂O 改質試験結果

図 8-18 に H₂O 改質の CH₄ 転化率の経時変化を示す。H₂O 改質条件では約 80 時間の試験を行ったが、活性に変化はなく、安定であることが確認された。

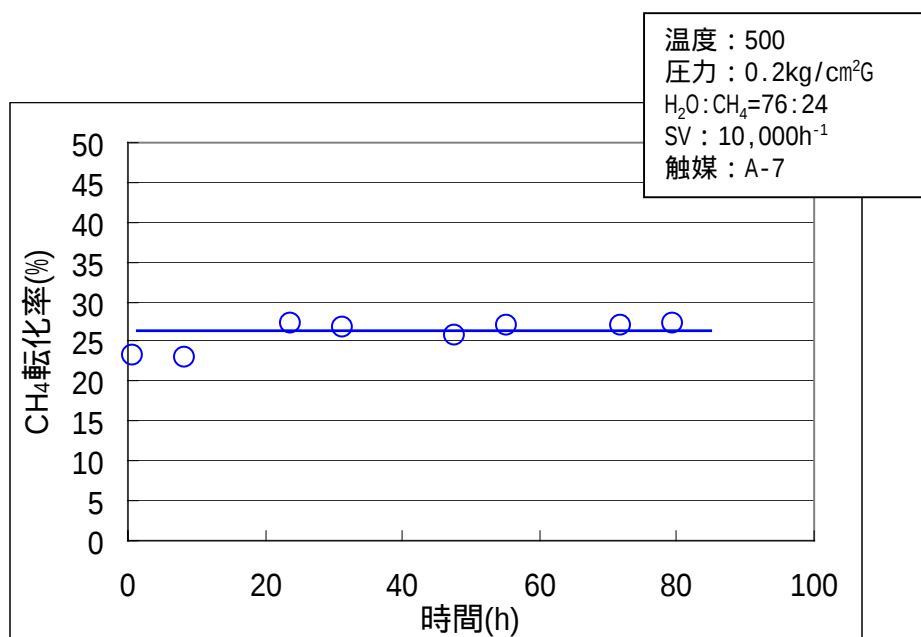


図 8-18 H₂O 改質における CH₄ 転化率経時変化

8-1-6 CO₂ 改質触媒再生試験

これまでに実施した試験で著しく炭素析出し、劣化した触媒について CO₂、H₂O 又は Air 通気による再生条件の把握を目的に触媒再生試験を実施した。なお、炭素析出したサンプル触媒が少ないため、同一サンプルで CO₂、H₂O、Air 再生試験を一連で実施した。

(1) 供試験触媒

これまでに実施した試験により著しく炭素が析出したサンプル

A-9: 10wt%Ni-5wt%Ru-3wt%MgO-10wt%CeO₂/Al₂O₃ (炭素析出量 0.78g 17.8wt%)

A-8: 10wt%Ni-3wt%Ru-3wt%MgO-10wt%CeO₂/Al₂O₃ (炭素析出量 0.13g 3.8wt%)

(2) 試験条件

表 8-5 に触媒再生試験条件を示す。各供試触媒において Run1~5 まで適宜サンプル評価を行いながら一連で実施した。再生試験温度は、活性評価条件と同様の 700 である。

表 8-5 再生試験条件

Run No		1	2	3	4
再生条件		CO ₂ 再生	H ₂ O 再生	Air 再生	
再生用ガスの組成		CO ₂	H ₂ O:N ₂ =80:20	N ₂ :H ₂ O:Air=20:79:1	N ₂ :H ₂ O:Air=20:76:4
供給ガス量 (Nml/min)	CO ₂	1047	-	-	-
	H ₂ O	-	838	827	796
	N ₂	-	209	209	209
	Air	-	-	10	42
再生時間 (h)		0.5	0.5	0.3	-

(3) 測定項目及び測定方法

A. CO、CO₂連続計により出口 CO、CO₂濃度を連続計測した。

(Run1 については CO 計、その他 Run については CO₂ 計を使用した。)

B. 各試験条件後、触媒性能を把握するため CH₄、CO、CO₂、H₂を各試験条件後にサンプリングした。活性評価条件を表 8-6 に示す。

表 8-6 活性評価条件

温度 : 700
 圧力 : 1.2kg/cm²-G
 CH₄:CO₂ = 30:70
 SV : 10000h⁻¹
 触媒量 : 6.28cc (φ 20mm × 10mm × 2 段)
 ガス量 : 1.0471Nl/min

C. 再生条件終了後の触媒重量を計測した。

(4) CO₂改質触媒再生試験結果

図 8-19、8-20 に触媒再生時の CO、CO₂ 濃度の経時変化を示す。また、図 8-21、図 8-22 に各サンプルの再生試験条件終了後の CH₄ 転化率を示す。

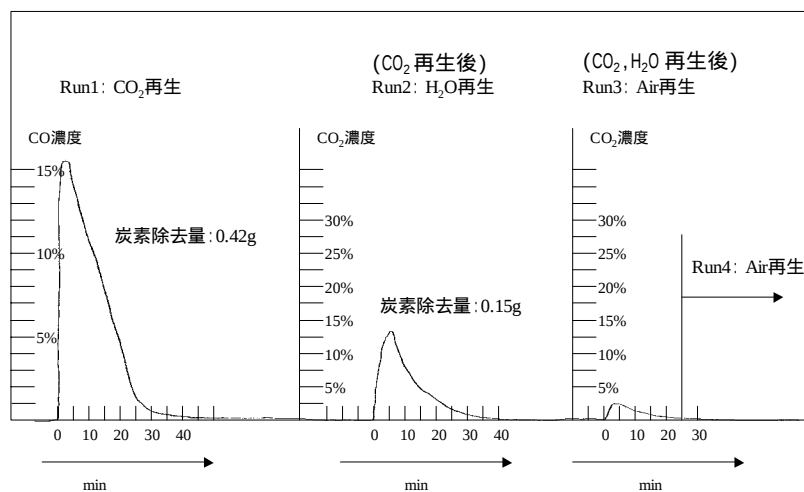


図 8-19 触媒再生時の CO, CO₂ 経時変化(触媒：A-9)

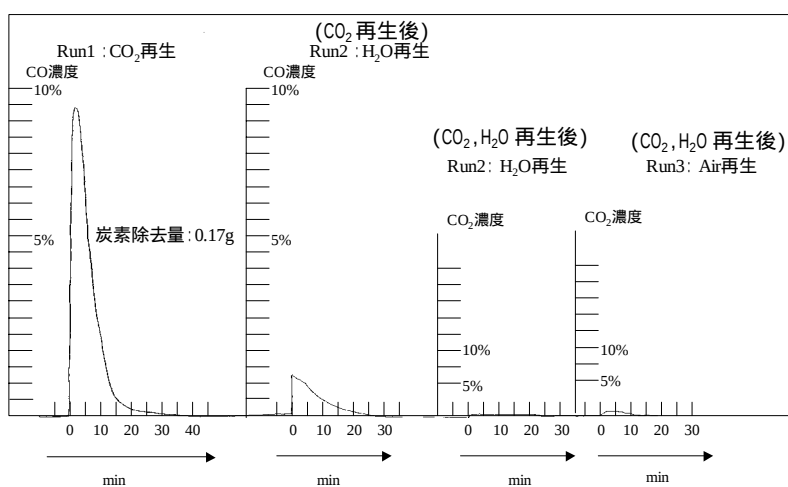


図 8-20 触媒再生時の CO, CO₂ 経時変化(触媒：A-8)

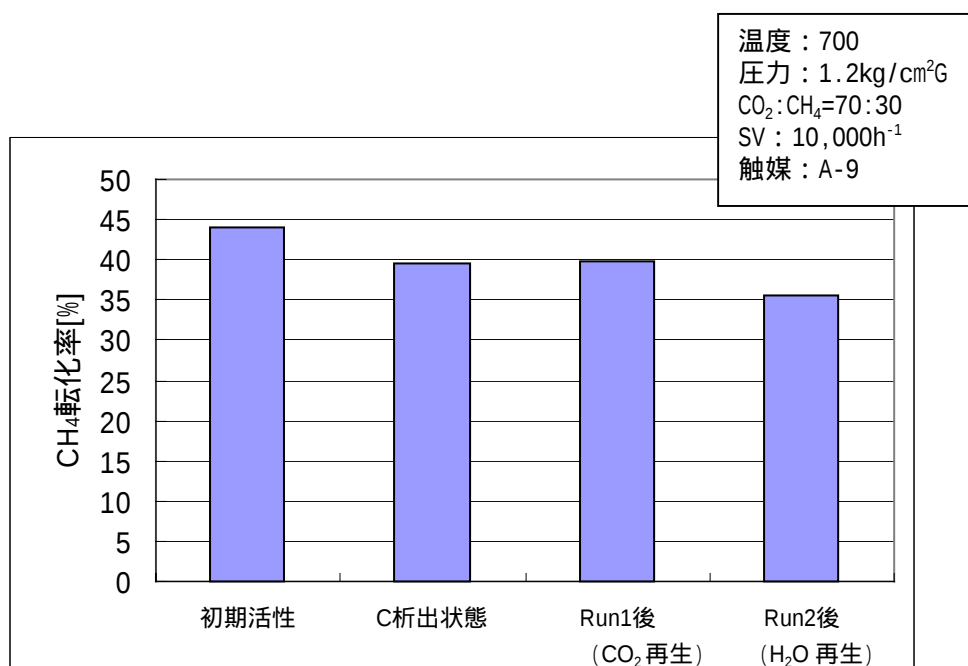


図 8-21 再生試験条件終了後の CH₄ 転化率 (触媒: A-9)

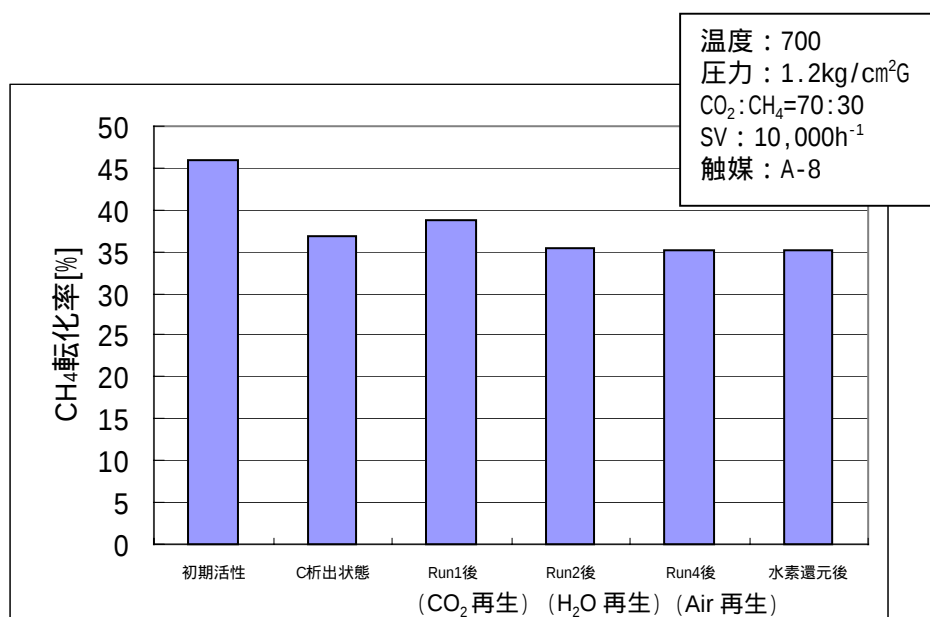


図 8-22 CO₂ 改質触媒再生後の CH₄ 転化率変化 (触媒: A-8)

図 8-19 より Run1:CO₂ 再生、Run2:H₂O 再生ではデコーキングするものの完全ではなく、Run3:Air 再生により完全に析出炭素が除去されるのを確認した。試験後、取り出したサンプルは、触ると緑色の粉体がボロボロと触媒から落下する状態であった。これは、Ni 上に析出したカーボンが表面拡散し、Ni 金属粒子と担体との間に形成されているカーボンが除去されたことにより、Ni 触媒粒子が脱落したためだと考えられる。

また、図 8-21 より Run1:CO₂ 再生では、炭素析出時における活性と比較して変化は無く、Run2:H₂O 再生より、活性が低下 (約 CH₄ 転化率 39% → 35%) した。活性が低下した原因は、

H₂O により Ni 粒子が酸化されたためと考えられる。

図 8-20 より Run1:CO₂ 再生でほぼ析出炭素を除去することができ、Run3:Air 再生条件にしても CO₂ 濃度変化がないことから、Run2:H₂O 再生により完全に析出炭素を除去できると考えられる。二回目の Run2:H₂O 再生及び Run3:Air 再生においてわずかに CO₂ を検知しているが、これは今回使用したサンプルが非常にコーキングしやすい触媒であったため、再生後の活性評価条件下でわずかにコーキングしたためだと考えられる。

図 8-22 より Run1:CO₂ 再生では、炭素析出時における活性と比較して若干向上（約 CH₄ 転化率 37%→39% 初期活性約 45%）し、Run2:H₂O 再生では、活性が低下（約 CH₄ 転化率 39%→35%）した。H₂O により、Ni 金属が酸化されたことにより活性が低下したと考えられる。また、Air 再生後の還元処理でも性能回復は見られなかった。還元処理後性能回復しなかった理由は、デコーキングにより触媒活性成分が脱落したこと及び活性評価条件において再び炭素が析出したこと等が考えられる。

c. まとめ

- ・ CO₂ 再生及び H₂O 再生ではされるが、Air 再生でデコーキングすることが確実であると考えられる。
- ・ ただし、今回のサンプルのように炭素析出量が多いものは Air 再生後還元処理しても性能回復せず、炭素析出量が少ない段階で再生を行う必要があるものと考えられる。

8-1-7 まとめ

メタル多孔体型改質触媒を試作し、CO₂ 及び H₂O 改質に高活性な触媒組成を見出した。それら高活性触媒を用いて、性能評価を行った結果以下の知見を得た。

(1) CO₂ 及び H₂O 改質に高活性かつ炭素析出抑制した下記触媒組成が適正であると考えられる。

- ・ CO₂ 改質触媒

A-10 触媒：1wt%Ni-3wt%Ru-3wt%MgO-10wt%CeO₂-Al₂O₃

- ・ H₂O 改質触媒

A-7 触媒：5wt%Ru-3wt%MgO-10wt%CeO₂-Al₂O₃

(2) total (CO₂+H₂O) 改質率：80%という本研究目標に対しては、SV = 3200 h⁻¹ に設定すれば開発した CO₂ 及び H₂O 改質触媒を組み合わせると total (CO₂+H₂O) 転化率：80%を達成できると考えられる。ただし、この結果は理想的な H₂O 改質条件下での結果であり、連続改質器、つまり CO₂ 改質の出口ガス組成 (CH₄, CO₂, H₂O, H₂, CO) で H₂O 改質を行う試験を実施し、検証する必要がある。

(3) 上記触媒を用いた約 80 時間の試験では、CO₂ 改質において若干の性能変動見られたことから、わずかではあるがカーボンが析出していると考えられる。従って、本触媒については長期的な耐久性を確認する必要があるが、再生により対応できると考えられる。H₂O 改質条件では約 80 時間の試験を行ったが、活性に変化はなく、安定であるこ

とが確認された。

- (4) 炭素析出量が多いサンプルを用いて再生試験を行った結果、CO₂ 再生及び H₂O 再生でデコーキングするものの必ずしも十分ではなく、Air 再生で完全にデコーキングすることから再生法としては Air 再生が確実であると考えられる。また、今回のサンプルのように炭素析出量が多いものは Air 再生後還元処理しても性能回復せず、炭素析出量が少ない段階で再生を行う必要があるものと考えられる。

8-2 複合プロトタイプの試作評価

ここでは、改質反応温度依存性評価により絞り込まれた触媒多孔体と多孔体伝熱体を組み合わせた小型の複合プロトタイプ装置を試作し、伝熱速度を考慮した総合的な評価を行うことを目的とした。

8-2-1 複合プロトタイプの試作

(1) 試作機設計基準

改質装置の想定プロセスを図 8-23 に示す。これをもとに、触媒多孔質体と多孔体伝熱体の伝熱性評価が可能なプロトタイプ機を試作した。

なお、CO₂ 改質触媒及び H₂O 改質触媒の伝熱性評価を個別に行えるよう、それぞれのプロトタイプ機を試作した。

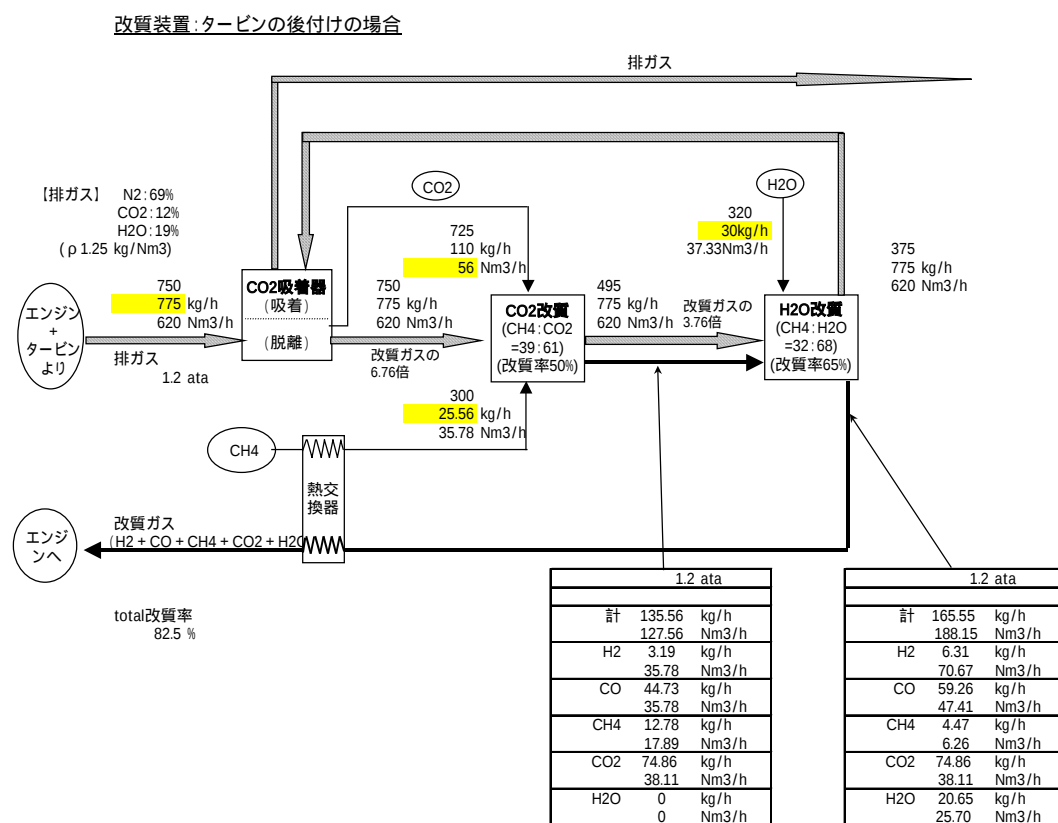


図 8-23 想定フロー

(2) 設計条件

プロトタイプ試作機概念図を図 8-24 に、図面を図 8-25 に示す。試作機サイズについては、これまでの検討より改質反応及び伝熱面から制限される SV をもとに、表 8-7、8-8 のように SV を設定し決定した。

表 8-7 SV 設定根拠

		CO ₂ 改質触媒	H ₂ O 改質触媒
SV(h ⁻¹)	改質反応からの制限	5,000 以下	5,000 以下
	伝熱からの制限	4,000 以下	5,600 以下
*ガス流量は Normal ベース	プロトタイ機 SV (h ⁻¹)	2,500 ~ 5,000	2,500 ~ 5,000

表 8-8 多孔体条件

	触媒多孔体 (放熱側)	多孔質体伝熱体 (受熱側)
材質	Ni (#4)*	Ni (#3)
目開き (mm)	0.8	1.3
比表面積 (m ² /m ³)	2,500	1,700
体積 (mL)	182 (70 × 10 × 260mm)	182 (70 × 10 × 260mm)

*セルメットナンバー

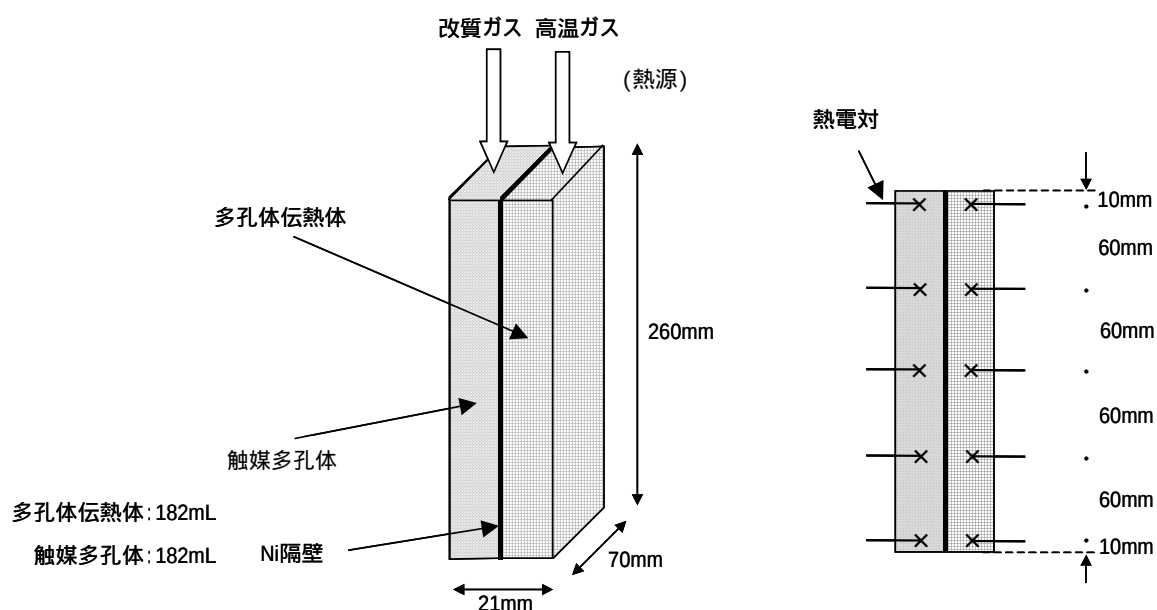


図 8-24 プロトタイプ試作機概念図

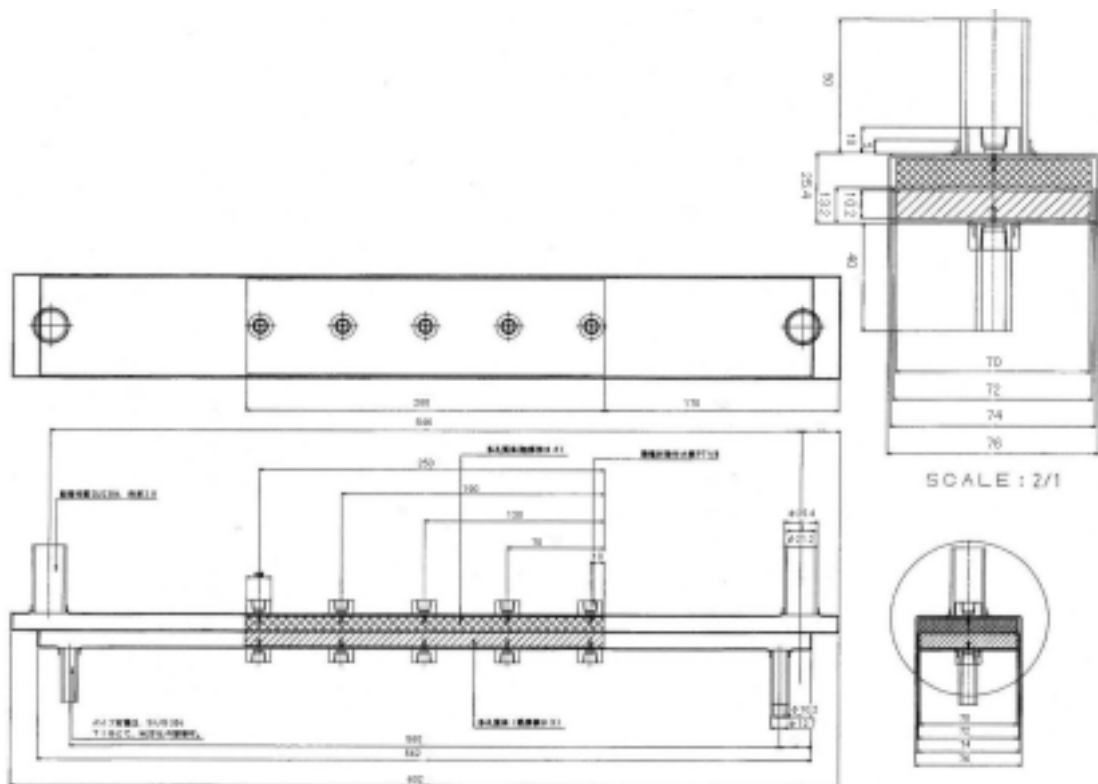


図 8-25 プロトタイプ試作機図面

8-2-2 複合プロトタイプの評価方法

(1) 試験装置

試験装置計装系統図を図 8-26 に示す。高温ガスには、電気炉により加熱したホットエアを用いることし、また放熱を極力抑えるためプロトタイプ試作機周囲は真空断熱とした。

(2) 試験条件

表 8-9 に試験条件を示す。想定プロセス及び改質反応温度依存性評価結果をもとに決定し、 CO_2 改質試験及び H_2O 改質試験にはそれぞれのプロトタイプ試作機を用いる。

H_2O 改質試験では CO_2 改質触媒出口ガス組成を想定し、 CO 、 H_2 共存下での試験も実施する。

(3) 評価項目

A. 高温ガス及び改質原料ガスの温度分布

- ・ 試作機セル内において、それぞれ 5 ヶ所（計 10 ヶ所）の温度測定を行い、伝熱特性を評価する。

B. CH_4 改質率

- ・ CH_4 、 CO_2 、 CO 、 H_2 を測定し、改質反応特性を評価する。

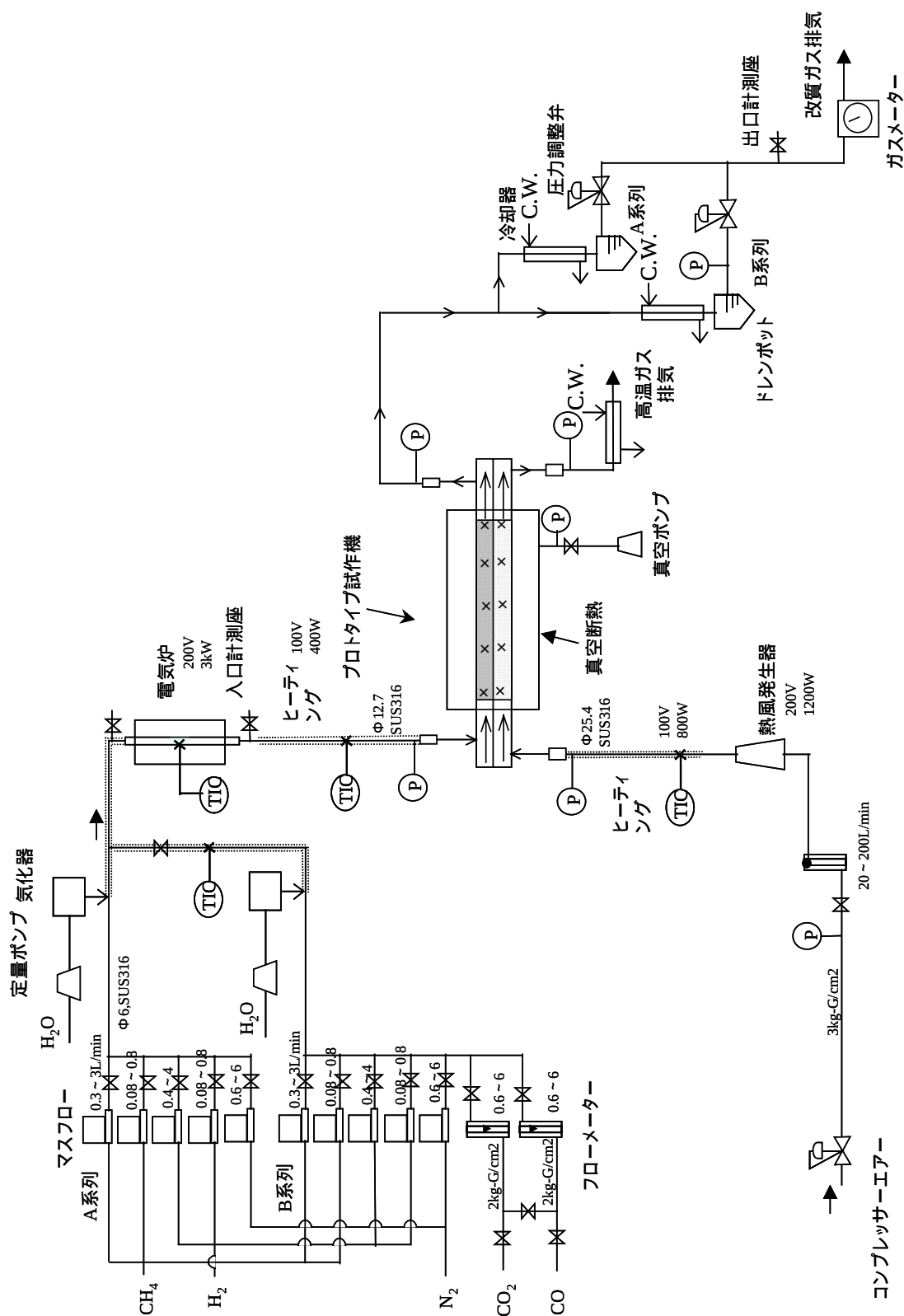


図 8-26 計装系統図

表 8-9 試験条件(計画値)

		CO ₂ 改質試験		H ₂ O 改質試験	
触媒		Ni (1%) -Ru -CeO ₂ -MgO -Al ₂ O ₃		Ru -CeO ₂ -MgO -Al ₂ O ₃	
改質ガス	ガス量 (NI/min)	7.5 ~ 15.0		7.5 ~ 15.0	
	入口温度()	600		500	
	圧力(ata)	1.0		1.0	
	試験 Run	Run1		Run2	Run3
	組成	CH ₄	39.0%	32.4%	10.9%
		CO ₂	61.0%	-	23.1%
		H ₂ O	-	67.6%	22.6%
		CO	-	-	21.7%
		H ₂	-	-	21.7%
	ガス量 (NI/min)	CH ₄	2.925 ~ 5.85	2.43 ~ 4.86	0.8175 ~ 1.635
		CO ₂	4.575 ~ 9.15	-	1.733 ~ 3.465
		H ₂ O	-	5.07 ~ 10.14	1.695 ~ 3.39
		CO	-	-	1.628 ~ 3.255
		H ₂	-	-	1.628 ~ 3.255
	SV (h ⁻¹)	2,500 ~ 5,000		2,500 ~ 5,000	
高温ガス	ガス量 (NI/min)	50.7 ~ 101.4		28.2 ~ 56.4	
	改質ガス量との比	6.76 倍		3.76 倍	
	入口温度()	750		550	
	圧力(ata)	1.0		1.0	

8-2-3 複合プロトタイプを試運転

試運転にあたりまずは、プロトタイプ試作機の気密性を確認する必要がある。そこで、常温にて加圧の気密試験を行ったところ、改質ガス側と高温ガス側を隔てているNi隔壁部及び熱電対固定座における溶接部からのリークが確認された。これはNi金属同士の溶接に問題があり、金属の拡散、延展性が不十分なことによりピンホールが発生したためと考えられる。従ってプロトタイプ機の試作においては、特にNi部溶接に注意が必要であることが分かった。

8-2-4 まとめ

プロトタイプ機を試作し、試作機の評価条件等を決定した。しかし試運転を行ったところ、プロトタイプ試作機の気密性保持が課題であることが判明した。改質装置としては気密性保持が非常に重要であるため、今後このことを念頭に置き開発を進めていく必要がある。

【参考文献】

- 1) T. Inui : *J. Appl. Organometal. Chem.* : 15, 87 (2001)
- 2) J.R. Rostrup-Nielsen and J.-H.B. Hansen : *J. Catal.* 144, 38-49 (1993)
- 3) T. Suhartanto, A.P.E. York, A. Hanif, H. Al-Megren and M.L.H. Green : *Catalysis Letters*. Vol.71, No.1-2, 2001
- 4) 朝見賢二, 桜間昭範 : 触媒討論会討論会 A 予稿集 vol.88 P37, 2001
- 5) 田村祐介, 新田昌弘, 塩谷優 : 広島工業大学研究紀要 vol.35 P207-216, 2001
- 6) J. Kim, D. Suh, T. Park, K. Kim : *Applied. Catalysis A.* : General 197, 257-263 (2000)
- 7) T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, R. Fufukawa, H. Shirahase and K. Takehira : *Catalysis Letters.*, Vol.73, No.1 (2001)
- 8) R. Bouarab, S. Menad, D. Halliche, O. Cherifi, M.M. Bettahar : *Studies in Surface Science and Catalysis* vol.199, 717-722 (1998)
- 9) O. Yamazaki, T. Nozaki, K. Okamata and K. Fujimoto : *Chem. Lett.*, 1953-1954
- 10) G-J. Zhang, J-F. Yang and T. Ohji : *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, vol.22, No.4, p183-190 2001
- 11) J. Smid, G.G. Avci, V. Gunay, R.A. Terpstra : 4th Euro-Ceram 1995 vol.4 p507-514
- 12) M. Chai, Y. Yamashita, M. Machida, K. Eguchi, H. Arai : *J. Member. Sci.*, vol.97 p199-207 1994
- 13) S. Furuta, H. Katsuki, H. Takagi : *J. Mater. Sci. Lett.*, vol.13, No.15 p1077-1080 1994
- 14) 平成 9 年度 新エネルギー産業技術総合開発機構 新規産業創造型提案公募事業 研究成果報告書 「超高速水素低温合成触媒の開発」
- 15) Y. Tanaka, K. Kurosawa and K. Tuzuki : 愛知工業技術センター報告 No30, p7-12 1994
- 16) 乾 智行 エクセルギー再生産の学理 1995 年度研究成果報告書
- 17) 竹平プロジェクト H12 年度研究成果報告書

9. CO₂の吸着、離脱装置の検討と実験

9-1. 目的

排気ガスからCO₂を回収するためにはゼオライト、または活性炭素の気孔部分にCO₂を吸着させ、この吸着材を加熱し、CO₂を離脱させる事が考えられた。この方法では吸着時に排気ガスの圧力を増加させる事、排気ガス温度を100以下にする必要がある。排気ガス温度は熱交換器などを用い下げることが出来るがガス圧を上昇させるためには加圧ポンプ等のエネルギーが必要なので、そのエネルギー消費を少なくする工夫が必要であり、困難な方法である。また、吸着方法ではなく、ジルコニウム酸リチウムとCO₂を化学反応させ、ジルコニアと炭酸リチウムに変化させる方法がある。ジルコニウム酸リチウムは300でCO₂と反応し、炭酸リチウム、ジルコニアに変化し、700でCO₂を開放する性質が知られている。この材料の特性を調査すると共に、この材料を用いて温度制御だけでCO₂の吸着、離脱を行わせる事を試みる。

9-2. 吸着、離脱剤の選定

文献調査を行っていくと、現在、CO₂の吸着、脱離の可逆反応を行う代表的な物質としては、下表9-1の3種を挙げることができる。

表 9-1 CO₂の吸着、脱離の可逆反応を行う代表的物質

物質名			重量増加割合	吸着温度	脱離温度
ジルコニウム酸リチウム	Li ₂ ZrO ₃	固体	2.3%	300 以上	700 以上
リチウムオルトシリケート	Li ₄ SiO ₄	固体	3.5%	700 以下	720 以上
β-アミノエチルアルコール	HOC ₂ H ₄ NH ₂	液体	1.0%	不明	

、 は本改質装置の開発のため、文献より探し出した物質であり、 は工業的に二酸化炭素(CO₂)の捕集、精製に利用されている物質である。

各々の可逆反応の化学式を下記する。



CO₂吸着による重量増加割合を比較すると、 、 のリチウム複合酸化物は、吸収力に優れていることが解る。さらに、 と を比較すると、 のリチウムオルトシリケートの方が吸着力に優れているが、脱離はより高温側へ移動している。

従って、本改質装置に用いる場合、吸着、脱離を確実に実行させるため、脱離温度に差があるほうが望ましい。また、リチウムオルトシリケートは製造業者が存在せず、ジルコニウム酸リチウムは薬

品会社から入手可能でもある。したがって、ジルコニウム酸リチウムを選択し、開発を進めることとする。

9-2-1. ジルコニウム酸リチウム (Li_2ZrO_3) の吸着性について

ジルコニウム酸リチウムの吸収反応は、上記に示す反応式で表される。この反応は可逆反応であり、700 付近を境に低温側では CO_2 と反応して酸化ジルコニウム(ZrO_2)になり、高温側では CO_2 を放出してジルコニウム酸リチウムに戻る。

この反応は、リチウム複合酸化物と CO_2 が反応して酸化物と炭酸リチウムが生成するが、本システムに要求される十分な反応速度、可逆反応の継続性、耐被毒性が得られるリチウム複合酸化物は現在のところ、ジルコニウム酸リチウムだけと考えられる。

ジルコニウム酸リチウムは、酸化リチウムと酸化ジルコニウムを複合した粉末状の物質で、図 9-1 に示すように酸化リチウムが酸化ジルコニウムの粒子から出入りすることで CO_2 の吸収と放出が繰り返し進行する。

この物質を用いて多孔質体を形成して、 CO_2 と 500 付近を接触させると内部の酸化リチウムが CO_2 と反応を起こし、炭酸リチウムの形態で多孔質体の微細孔に貯えられる。温度を 700 以上にすると、可逆反応により炭酸リチウムが分解し、 CO_2 を放出して元に戻る。

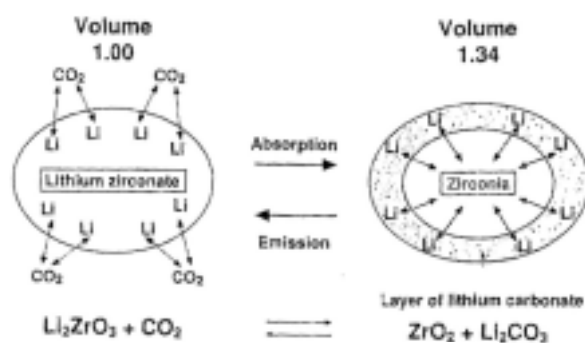


図 9-1 . 反応モデル図

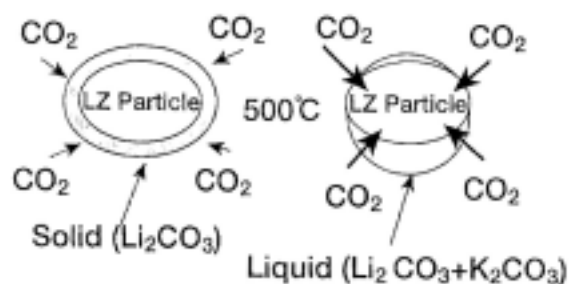


図 9-2 . 炭酸カリウムの添加効果
(LZ: ジルコニウム酸リチウム)

但し、この可逆反応には、工夫がされている。図 9-2 に示すように、純粋なジルコニウム酸リチウムでは、炭酸リチウムの融点が約 730 であるため、500 では CO_2 と反応し生成した炭酸リチウムの表面が固相となるので、内部のジルコニウム酸リチウム分子は CO_2 と反応し難くなる。

そこで、炭酸カリウム等を添加しておくことで、この融点を下げ、500 付近で炭酸リチウムを液相にしておくことにより、内外の拡散反応が起き、すべてのジルコニウム酸リチウムを反応に参加させることが可能となる。この手法により、 CO_2 との反応性が飛躍的に向上した。

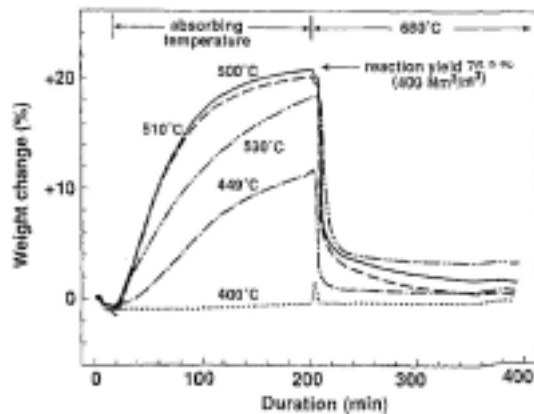


図 9-3 吸収反応の温度依存性(CO₂ 20%)

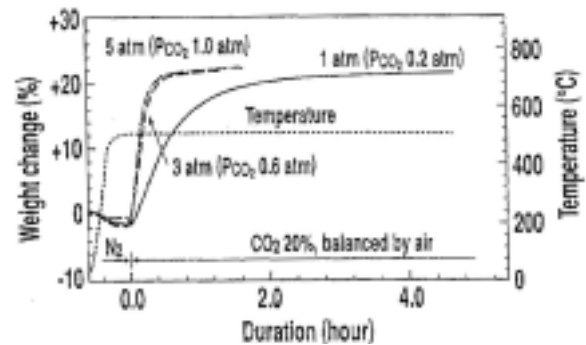


図 9-4 吸収反応の分圧依存性

図 9-3 は最初の 180 分を CO₂ の吸収温度、その後の 180 分を放出温度に保持しようとした時での熱重量分析装置(TG)の重量変化を示す。CO₂ 吸収に相当する重量増と CO₂ 放出に相当する重量減が確認できる。この傾きは反応速度に依存しており、温度のみならず、CO₂ 分圧、素材の組成、多孔質体形状等の条件に依存している。

図 9-4 に示すように、吸収温度を 500℃一定として、TG に流す CO₂ 分圧変えると分圧と共に反応速度が大きくなり、高圧条件での吸収反応がより有利であることを示している。

9-2-2. リチウムシリケート (Li₄SiO₄) の吸着性について

前記の開発を行っている株式会社東芝の研究の続きで、ジルコニウム酸リチウムよりも収率が良いリチウムシリケート (Li₂SiO₄) について報告がなされている。

ジルコニウム酸リチウムの CO₂ 吸収、放出の可逆反応は、リチウム複合酸化物と CO₂ が反応して酸化物と炭酸リチウムが生成すると一般化して考えられる。

そこで、いくつかの酸化物との組合せについて、反応式の自由エネルギー変化 ΔG の計算を行い、表 9-2 に示す 7 つの候補材を選択した。

その中から、吸収量とコストの観点からリチウムシリケートに着目し、試験を行った。

表 9-2 新吸収材の候補材リスト

Absorbent	Formula weight (normalized)	Oxide	Equilibrium temp. / °C
Li ₂ ZrO ₃	153.1 (1.00)	ZrO ₂	715
2LiFeO ₂	189.6 (1.24)	Fe ₂ O ₃	510
2LiNiO ₂	195.3 (1.28)	Ni ₂ O ₃	No data
2LiAlO ₂	131.8 (0.86)	Al ₂ O ₃	348
Li ₂ TiO ₃	109.8 (0.72)	TiO ₂	315
Li ₂ SiO ₃	90.0 (0.59)	SiO ₂	243
Li ₄ SiO ₄	119.8 (0.78)	SiO ₂	445

熱重量分析装置(TG)を用い、重量変化を観察した結果を図 9-5 に示す。100% CO₂ を 300ml/min で装置内に導入し、900 °C まで 5 °C/min で昇温した結果である。

リチウムシリケートの 2 種の化合物のうち、リチウムメタシリケート(Li₂SiO₃) は重量変化を示さないが、リチウムオルトシリケート(Li₄SiO₄)は、700 °C までに 35%の重量増加を示し、約 720 °C で重量減少が開始され、元の状態に戻っている。

どのような反応が生じたかを明らかにするために、X線回折により、吸収前、吸収後、放出後の構成相を同定した。その結果、下式が起こったものと判断した。

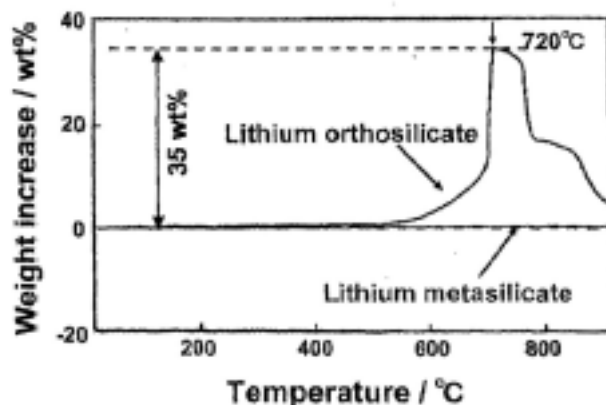


図 9-5 T G 曲線(100% CO₂ 5 °C/min)

ジルコニウム酸リチウムとリチウムオルトシリケートの CO₂ 吸収特性の比較を行った。20%CO₂ ガスを 300ml/min で導入し、500 °C で 3 時間保持した。

その結果、ジルコニウム酸リチウムは約 20%の重量増加を示したのに対し、リチウムオルトシリケートは約 30%の重量増加を示した。吸収初期における TG 曲線の傾きを比較したところ、吸収材 1g 当たり、ジルコニウム酸リチウムで約 1.8mg/min の CO₂ を吸収するのにに対し、リチウムオルトシリケートでは、62 mg/min であることが確認された。

すなわち、ジルコニウム酸リチウムに比べてリチウムオルトシリケートは、約 30 倍の速度で CO₂ を吸収できることになる。さらに、リチウムオルトシリケートはジルコニウム酸リチウムが対応できなかった低濃度域での CO₂ 吸収が可能である。リチウムオルトシリケートは、室温・大気中でも CO₂ 吸収による重量増加を確認している。

出典：「新しい炭酸ガス吸収材：リチウムシリケート」

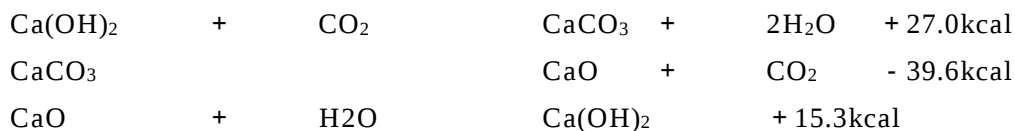
日本エネルギー学会誌、80(8)、p781～783、2001

9-2-3. 水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)、炭酸カルシウム(CaCO₃) の吸着性について

現在までに判ってきた内容を下記する。

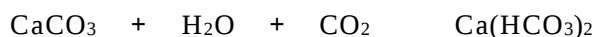
水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)は、カルシウム系の物質で CO₂ を吸収する物質の代表例である。

その反応は、前記のリチウム複合酸化物とは異なり、可逆反応では無い。その反応式を下記する。



炭酸カルシウム(CaCO₃)は石灰石の成分でもあり、900 に加熱すると酸化カルシウム(CaO)と CO₂ に分解する。分解した酸化カルシウムは水と反応し、出発原料の水酸化カルシウムを生成する。

炭酸カルシウム(CaCO₃)自体には、水の存在下で CO₂ の吸収放出の可逆反応が存在する。



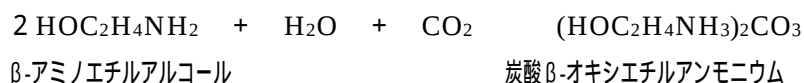
上記反応の可逆平衡は、二酸化炭素の分圧により大きく移動する。自然界における石灰石の沈降、溶出(鍾乳洞の生成)は、この反応に支配される。

収率や反応温度に関しては現在調査中であるが、自然界に存在していることから収率は低い可能性がある。

出典「化学大辞典」

9-2-4. まとめ

CO₂ の吸収、放出の可逆反応で、工業的に二酸化炭素(CO₂)の捕集、精製に利用されている反応式を下記に示す。



この反応は、リチウム複合酸化物と同様に低温では右辺へ、高温では左辺へ反応が進行する。この反応は現在一番効率が良いとされている方法である。

前記のリチウムシリケートの文献には、ジルコニウム酸リチウムとリチウムオルトシリケートとβ-アミノエチルアルコールの比較が掲載されており、内容を整理すると、下表 9-3 のようになる。

表 9-3 CO₂ 吸収量の比較

物質名	重量増加割合	吸収温度	放出温度
ジルコニウム酸リチウム	2 3 %	300 以上	700 以上
リチウムオルトシリケート	3 5 %	700 以下	720 以上
β-アミノエチルアルコール	1 0 %	不	明

表 9-3 に示すように、リチウムオルトシリケートの CO₂ 吸収量が一番多いことが判る。水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)、炭酸カルシウム(CaCO₃)の吸収量は、不明であるが、工業的に利用されている β-アミノエチルアルコールよりも低いと予想される。したがって、現段階では、本研究に用いる CO₂ の吸収、放出材としては、リチウムオルトシリケート (Li₄SiO₄) が良いと判断する。また、システムとして CO₂ の吸着、脱離させるためには、300 吸収、700 離脱のジルコニウム酸リチウムが良い。

9-2-5. 二酸化炭素吸収材の入手性に関して

文献情報により収率が高いと言われているジルコニウム酸リチウムとリチウムオルトシリケートの入手性について調査を行った。

1) ジルコニウム酸リチウム(Li₂ZrO₃)

化学大辞典等に掲載されていない物質ではあるが、薬品会社等の販売リストに掲載されており、国内外も含め、下記 3 社が取り扱っている。

A．ミック社（ドイツ）製：在庫のみ販売中(原料が無く製造できないとのこと)

B．高純度化学研究所製：7 ～ 10 日納期にて対応可能

C．アルドリッチ社(USA)製：2 週間で輸入可能

但し、文献情報に記載されていた炭酸カリウム等を添加する方法について調査を進める必要がある。

2) リチウムオルトシリケート (Li₄SiO₄)

この物質に関しては、薬品会社等の販売リストにも掲載されていない物質であった。リチウムメタシリケート(Li₂SiO₃)は、一般的なリチウムシリケートとして高強度ガラス等に添加されている物質である。身近な例としては、結晶化ガラスの成分として、「コレール」という商品名で落としても割れない食器として販売されている。

リチウムオルトシリケート (Li₄SiO₄) に関しては、薬品会社では無く「芦屋リチウムコーポレーション」で扱っているという情報もあり、現在確認をしている段階である。

9-3. CO₂ の吸着、離脱反応について

9-3-1. 経緯

CO₂ 吸着・離脱装置の製作方針とその実験の経過、及び今後の進め方について述べる。基本的な工程を下図 9-6 のフローチャートに示す。

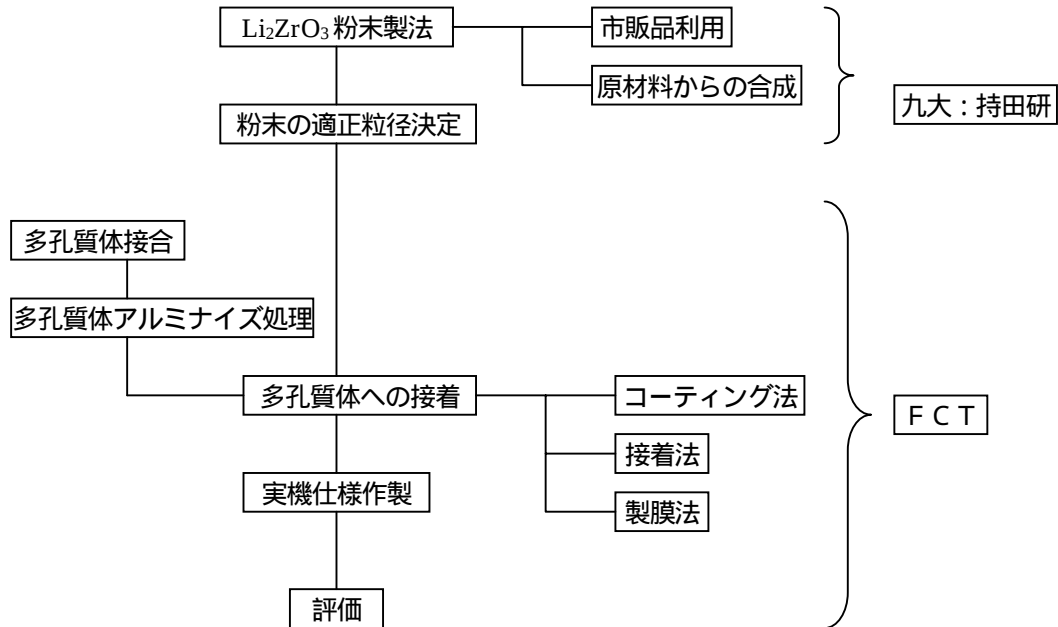


図 9-6 . CO₂ 吸着、離脱剤開発のフローチャート

1) ジルコニウム酸リチウム(Li₂ZrO₃)の製法

ジルコニウム酸リチウムは、薬品会社で市販されているが、その吸収性能は不明である。

また、市販品は粉体で供試されているが、文献情報から作製することも可能である。

粉体として作製することは安易であるが、膜等の固まりを作製するにはさらに工夫が必要となる。したがって、粉体を用いて実機品を作製することを考慮する必要がある。粉体を用いる場合には、その粉体の粒径(表面積)が吸着性能に及ぼすと考えられる。したがって、粉体の粒径による影響を調べる必要がある。

また、文献情報によると CO₂ の吸着量を大きくするためには、炭酸カリウム(K₂CO₃)の添加が必要であるとされており、その効果も検証する必要がある。

2) 多孔質体へのジルコニウム酸リチウムの接着

CO₂ の吸着、離脱反応に用いるジルコニウム酸リチウムは、吸着・離脱が吸熱反応であるため、開発中の多孔質体を用いた高効率熱交換器と合わせて使用することが必要である。

高効率熱交換器の多孔質体の表面上に、ジルコニウム酸リチウムを何らかの形で接着する必要がある。接着方法としては、ジルコニウム酸リチウム粉体をスラリー状にして多孔質体にコーティングするコーティング法と、バインダーを用いて粉体を多孔質体に接着させる接着法と、多孔質表面に膜として形成させる製膜法が考えられる。接着法や製膜法では焼結が必要であり、その時の焼結温度は 1200 という場合もあり、多孔質体の接合温度の 1000 を超えてしまうため、当面はコーティング法を用い接着することとした。

9-3-2. 粉体製造と実験結果

1) 粉体の作製および粒径の影響

粉体の作製は、文献の特許情報に抵触する可能性があるので、下記に示す固体反応法と噴霧熱分解法の2種類を考案し、作製した。(図9-7,9-8)

A. 固体反応法

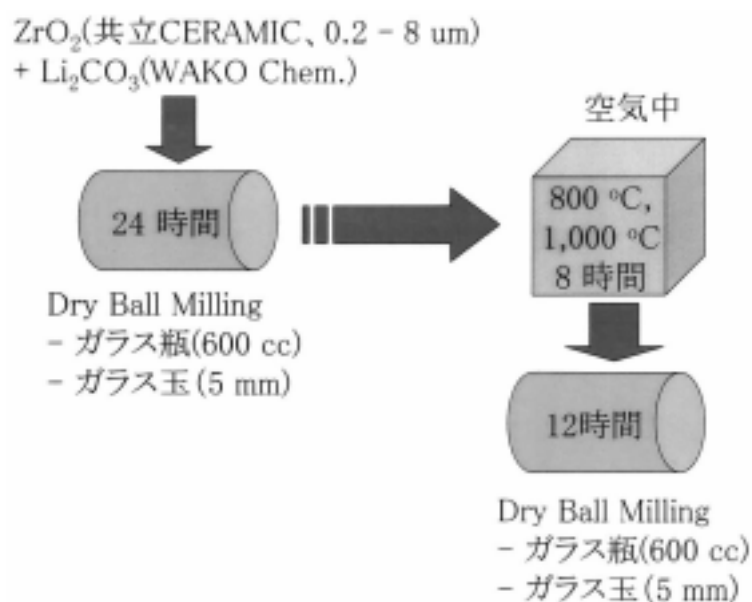


図 9-7 固体反応法での作製法

B. 噴霧熱分解法

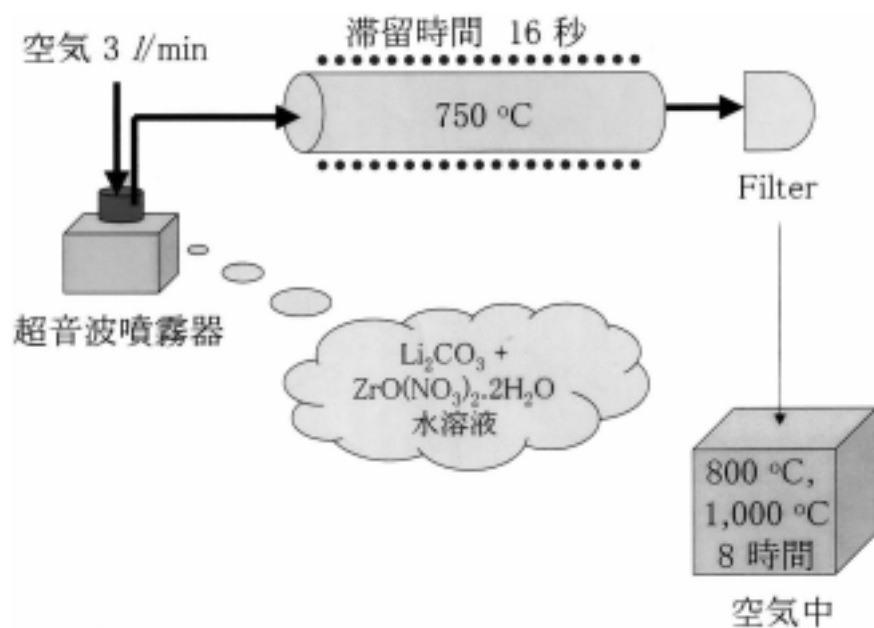


図 9-8 噴霧熱分解法での作製

前記方法にて作製した粉末に、 CO_2 ガスを流し、ジルコニウム酸リチウムの吸着・離脱による重量変化を、熱重量測定(TG)にて比較した結果を図9-9に示す。

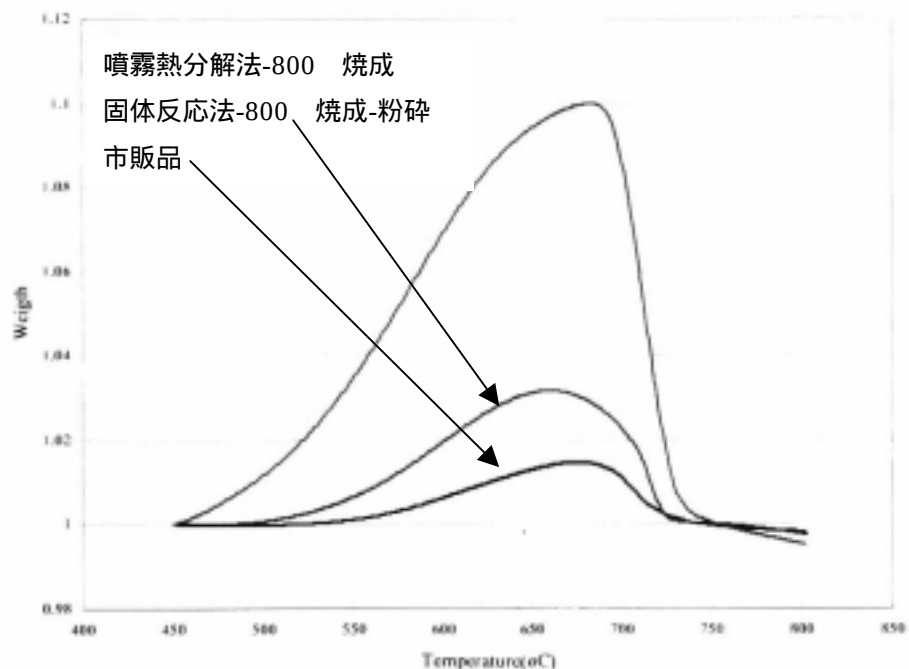


図 9-9 各種製法での熱重量測定結果

吸着能力は、噴霧熱分解、固体反応、市販品の順に低くなっていく。
噴霧熱分解法は、10%と高い吸着能力を持っている。

焼成温度の影響を、噴霧熱分解法にて調べた結果を図9-10に示す。
低温で焼成しているものは、吸着性能が良い。固体反応法で作製したものも同様である。

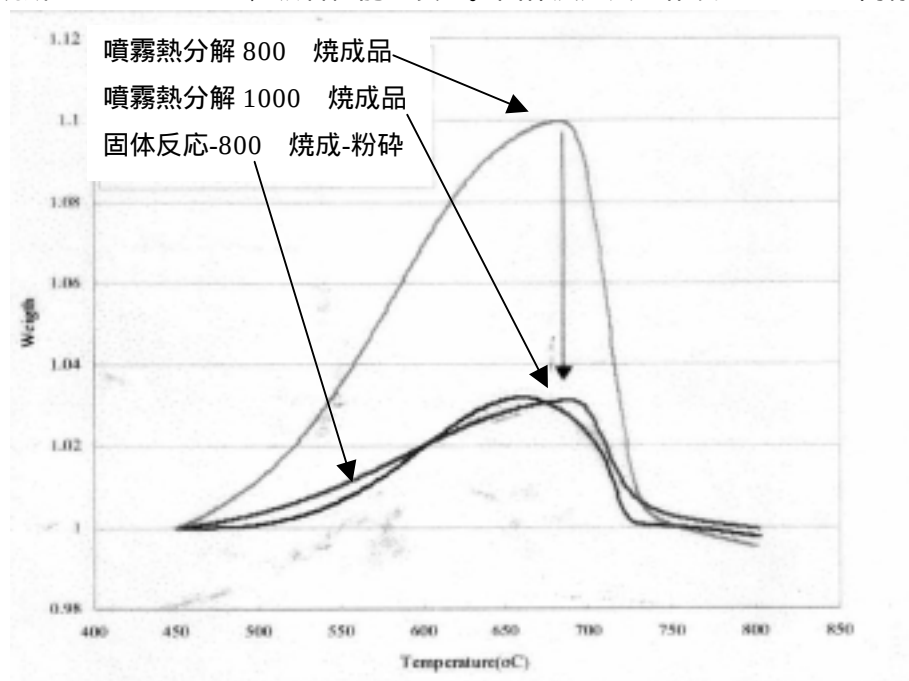


図 9-10 噴霧熱分解法での焼成温度の影響

次に、固体反応法により作製したサンプルを用いて粒子サイズの影響を調べた結果を図 9-11 に示す。

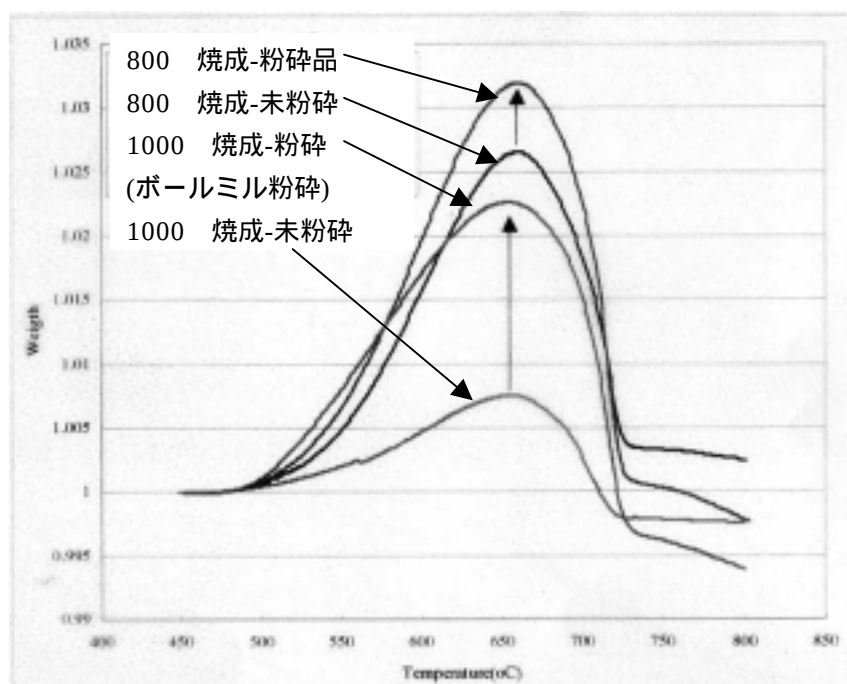


図 9-11 固体反応法での粒子サイズの影響

800 での粉碎品は、粒径 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ であるが、1000 での粉碎品はボールミルにて行ったので、粒径 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度である。800 に比べて、1000 の粉碎品の上昇率が高いことから、粒径の影響は大きい。

市販品で粒子サイズの影響を調べた結果を図 9-12 に示す。

市販品で粒子サイズを調べた結果では、粒子サイズの影響は無いが、固体反応法で作製したものは、図 9-11 で示すように、粒子サイズの影響が見られている。従って、粉碎することによって、粒子サイズが減少すると共に結晶欠陥が増大している可能性が考えられる。

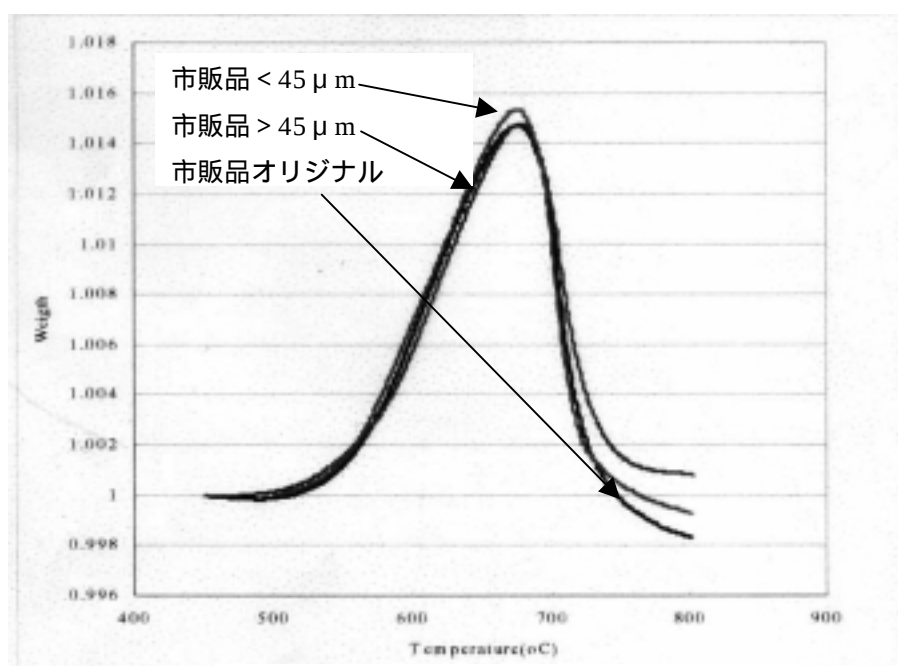


図 9-12 市販品での粒子サイズの影響

ボールミル粉碎品と粉碎前のサンプルの組成を、X線にて比較すると、ジルコニウム酸リチウムの結晶性に変化が見られ、ジルコニア(ZrO_2)の形成が見られた。

粒子サイズの影響を模式的に表した結果を下図 9-13 に示す。

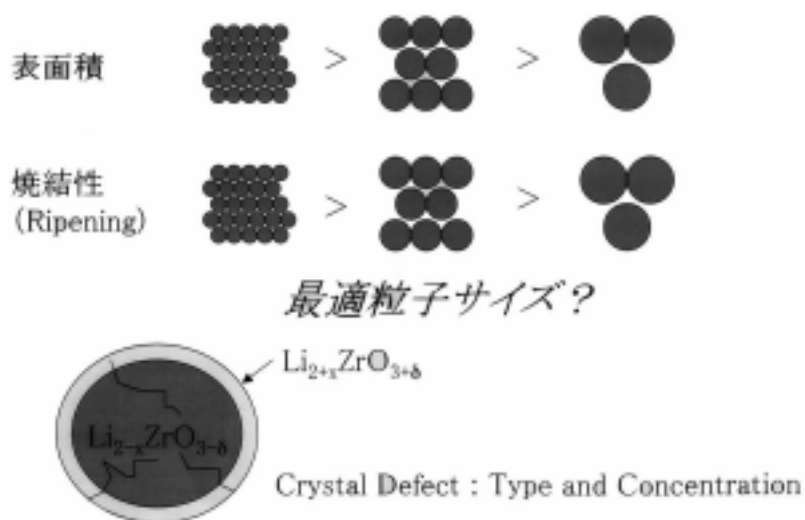


図 9-13 粒子サイズの影響の模式図

表面積と焼結性は、共に粒径の小さいほうが良い。また、前記のように、粒子サイズが減少すると共に結晶欠陥が増大していることが考えられることから、ジルコニウム酸リチウム(Li_2ZrO_3)は、 $\text{Li}_{2+x}\text{ZrO}_{3+\delta}$ の形に変化している可能性がある。

作製した粉末の繰り返し安定性を調べるために、熱処理を行った後に熱重量測定(TG)にて比較した結果を下図 9-14 に示す。試験した試料は、固体反応法-1000 焼成-ボールミル粉碎品である。

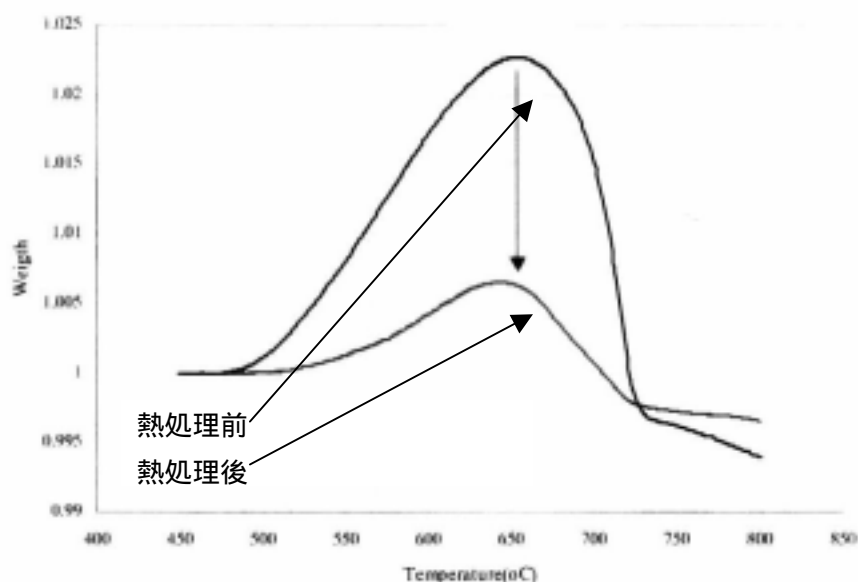


図 9-14 熱処理の影響

熱処理を行った結果、吸着性能は減少してしまった。X線にて構造を調べると、ジルコニウム酸リチウム(Li_2ZrO_3)の結晶性は増加し、ジルコニア(ZrO_2)分が減少していた。

これは、熱処理によって粒子サイズが増大した可能性と、前記のような $\text{Li}_{2+x}\text{ZrO}_{3+\delta}$ への結晶欠陥の減少が原因として考えられる。

2) コーティング品の比較

前記のように、多孔質体に接着させるために、粉体をスラリー状にしてコーティングを行う必要があるが、粉体にコーティングすると CO_2 吸着、離脱を損なう可能性があるため、事前に吸収、離脱性を確認することとした。

使用するコーティング剤は、薄膜でガスを通すと言われている下記 2 種類を選定した。

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ 系コーティング剤

ZrO_2 系コーティング剤

市販品の粉末に上記 2 種類のコーティングしたものを熱重量測定 (TG) した結果を下図 9-15, 16 に示す。

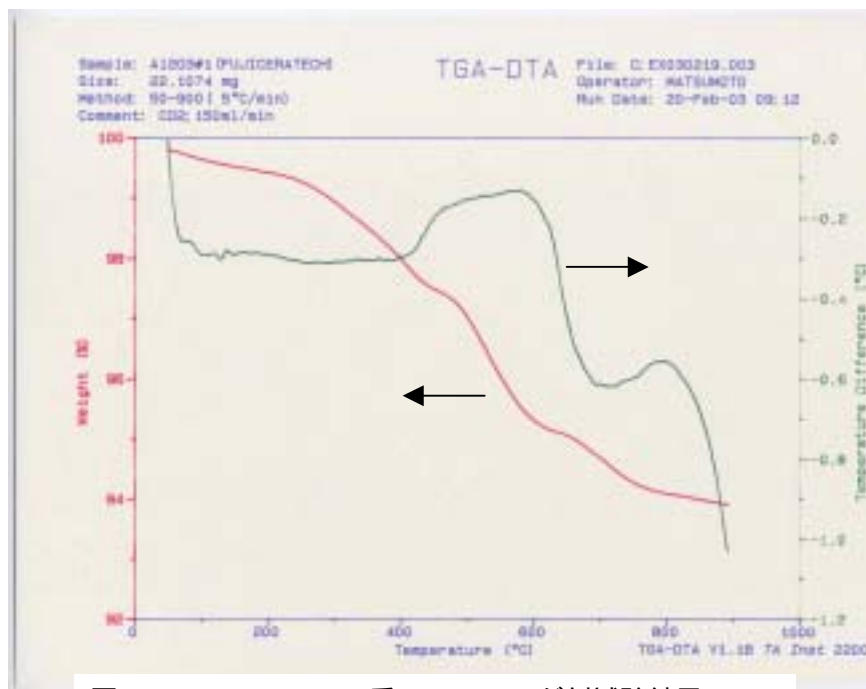


図 9-15 . $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ 系コーティング剤試験結果

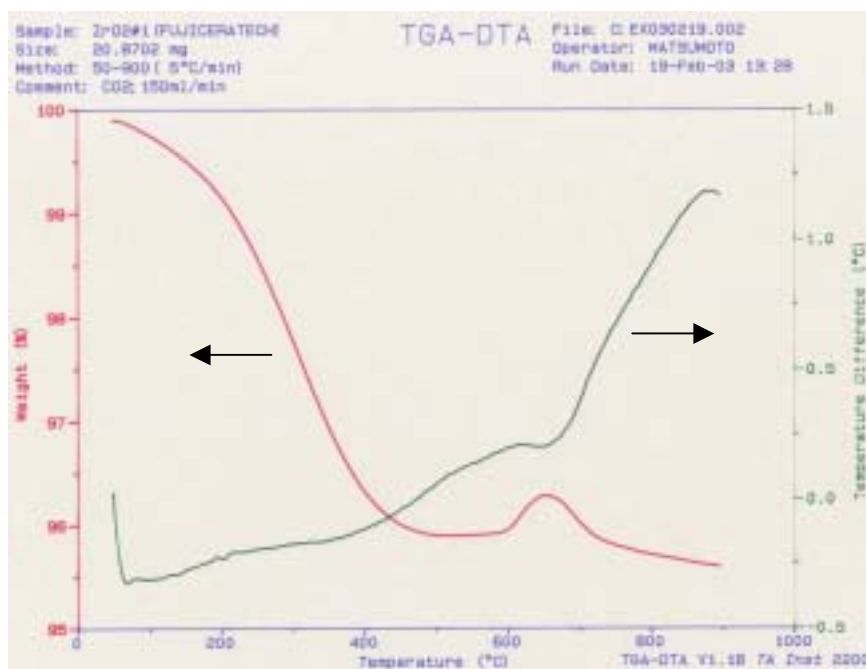


図 9-16 . ZrO_2 系コーティング剤試験結果

コーティングをした結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ 系コーティング剤では、コーティング剤の脱水による重量減少が見られるだけで、 CO_2 の吸着、離脱による重量変化は見られない。

ZrO_2 系コーティング剤は、450 までは脱水による重量減少が見られるが、600 以上で CO_2 の吸着、離脱による重量変化が見られる。

今回の試験結果には、コーティング剤の脱水による重量変化が入っているので、現在同じサンプルにて再度、測定中である。

9-3-3. 検討結果

1) 粉体の作製および粒径の影響

文献情報と比較した結果を図 9-17 に示す。文献で得られている情報は、 Al_2O_3 基盤上に膜として形成させたジルコニウム酸リチウムである。前報にて述べたように、 K_2CO_3 を添加することによって、収率が向上している。今回作製したサンプルは、 K_2CO_3 添加無し品に相当するが、文献情報と比較すると、収率は大幅に低い。

グラフには示していないが、一番高い噴霧分解法で作製したもののでも 10% である。

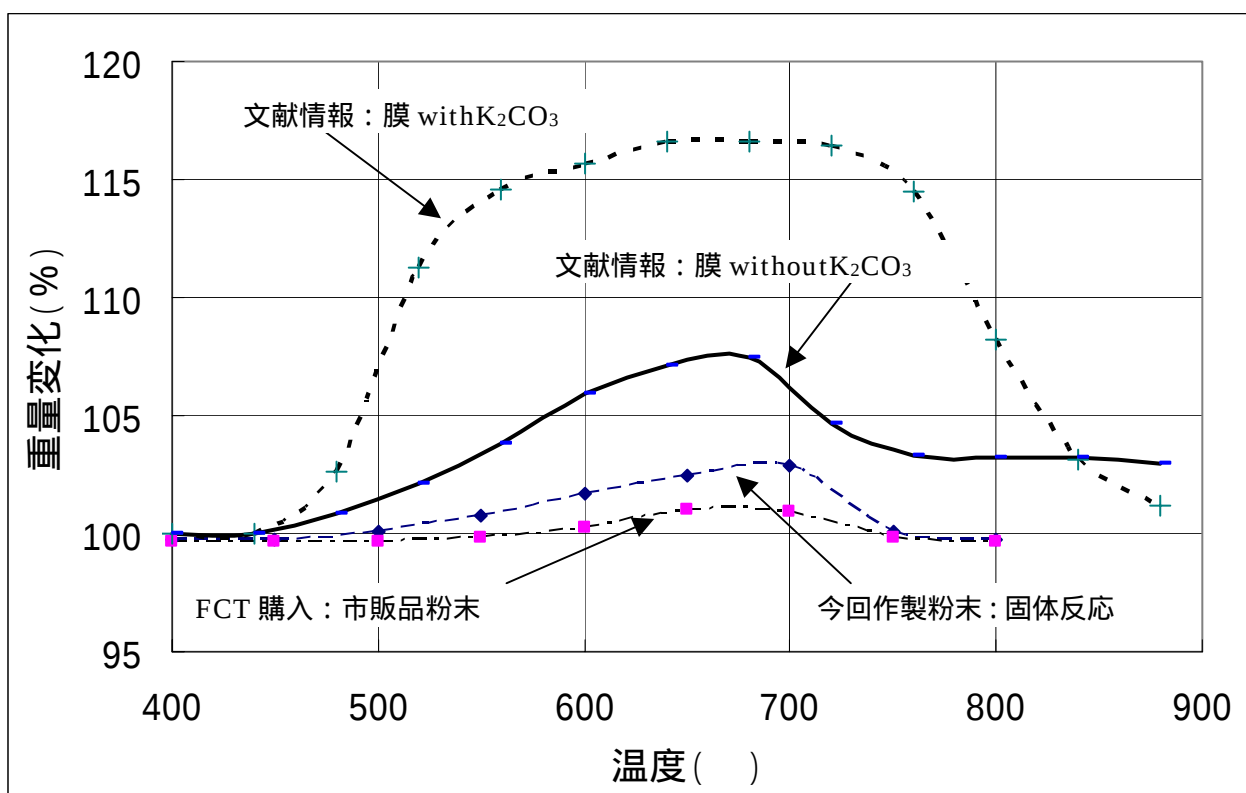


図 9-17. 文献情報との比較

文献情報の X 線回折結果と今回作製粉末での X 線回折結果を比較した結果を、次ページ図 9-18 に示す。

文献情報のデータは K_2CO_3 が添加されているが、今回作製粉末は含まれていない。

そのせいもあるが、 $20 \sim 30^\circ$ にかけてピーク位置がずれているようである。

文献情報に到達していないということは、計算前提条件に達していないことになるので、収率を向上できるように、改善を要する。

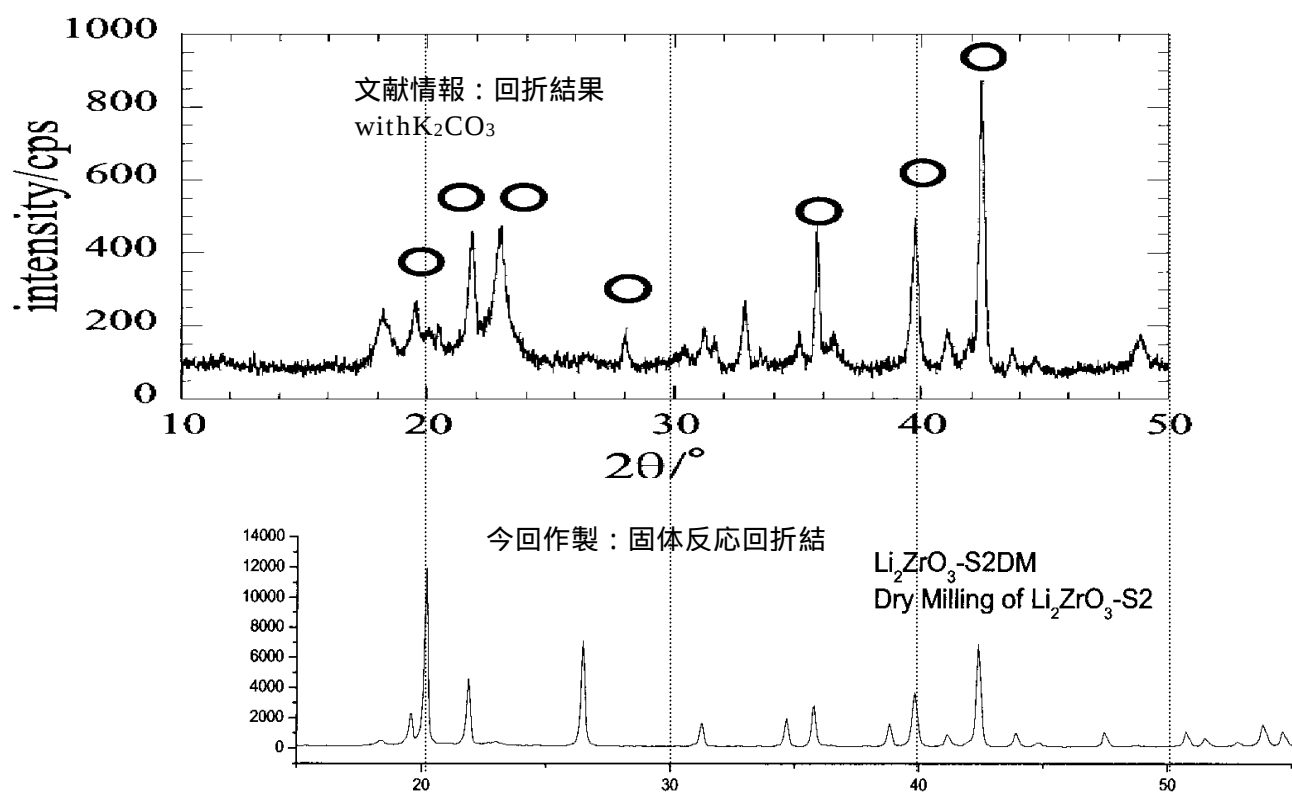


図 9-18 X線回折結果比較

2) コーティング品の比較

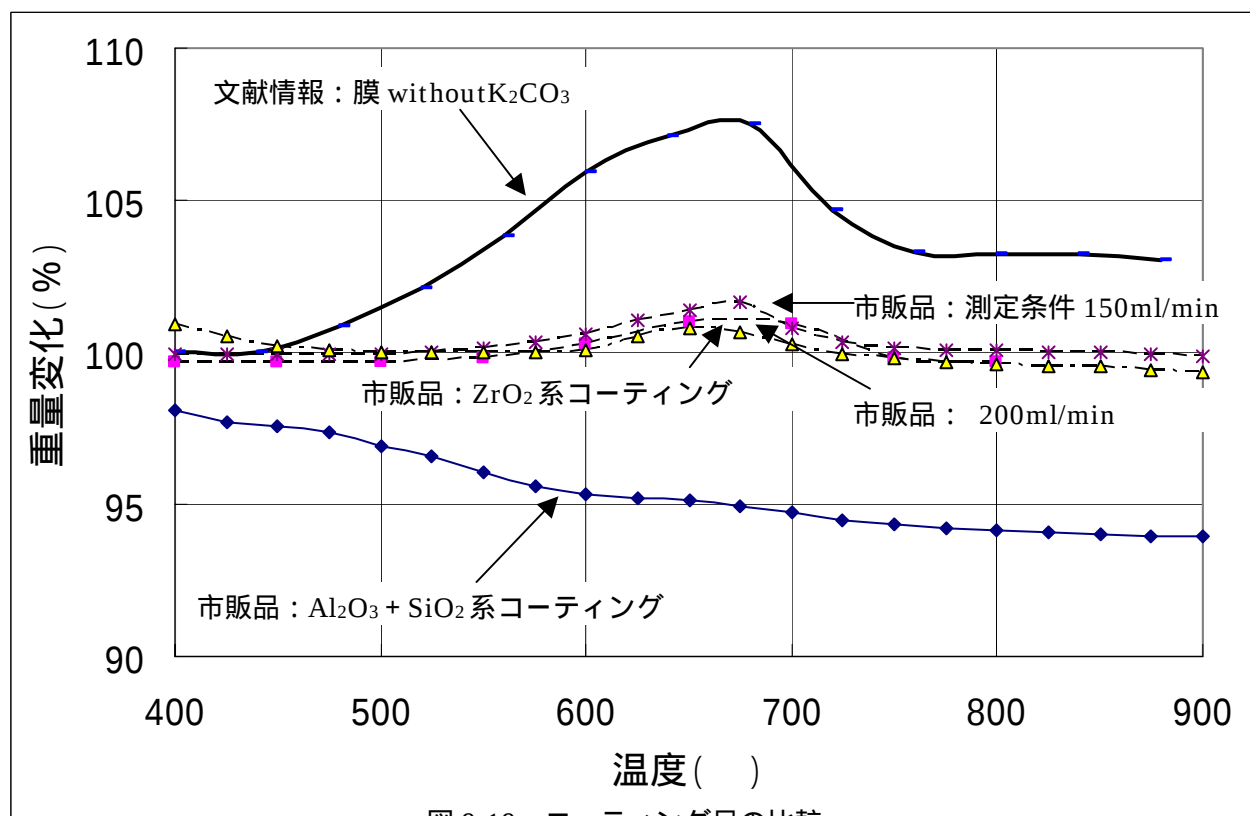


図 9-19 コーティング品の比較

ZrO₂系コーティングしたものに関しては、重量減が収まった 500 近辺を 0 (図 9-19 参照) として計算し直した結果である。コーティングによる吸収率減少は 1 %程度となる。

いずれにしてもコーティングに関しては、再測定の結果を見て再度検討する必要がある。

9-3-4. 今後の進め方

収率の高いジルコニウム酸リチウム粉末を作製すると共に、繰り返し安定性に優れた粉末の作製を目指す。

コーティングの再試験結果を再度検討する。

粉体のコーティング状態を S E M 等の顕微鏡観察にて確認する。

今回作製した粉末にコーティングを行い、熱重量測定 (T G) を行う。

粉体をコーティング溶液中でスラリー化させる界面活性剤を選択する。

スラリー化させた溶液を用い、アルミナイズをした多孔質体の表面にコーティングする。

ガスクロマトグラフィ等を導入し、実機サイズでの試験を可能にする。

10. まとめ

10-1. 遮熱型エンジンの試験と性能

平成 13 年度に完成した遮熱型エンジンの運転を行い、その性能向上試験を実施した。天然ガスを燃料とし、主燃焼室に予混合気を導入し、圧縮比 16 の予混合圧縮着火（HCCI）燃焼をさせたところ、始動性が極めて悪く、ヒーター、コンプレッサー、EGRなどの補助が必要であった。エンジンの燃焼室壁が高温となり、自力運転が出来るようになるとノッキングが発生し、エンジンの破壊を経験した。ノッキングを抑制するためEGRを30%以上まで増加させ、過給により吸入酸素量を増加させ、全負荷条件では全体の85%以上の燃料を主室に、15%を副室に供給すると正常な運転が実現出来、高負荷運転させる事が出来た。その結果、平均有効圧 1.53 MPa（熱効率 37%）排気ガス温度 800 を得た。

10-2. エンジンの熱流検討と設計検討

エンジンの熱流検討では投入燃料 408 kWに対し、エンジン出力と、排気ガス熱量を排気タービン、蒸気タービン、燃料改質器にどの様に分配させ、動力として取り出すかの検討を、従来データを用いて計算した。その結果、エンジンの排気ガス温度 900 以上、排気タービン出口の温度 750 以上、改質器の入り口温度 730 以上とした場合、燃料改質量が 80%となり、エンジン出力は 21%増加し、排気タービン仕事 54 kW、蒸気タービン仕事 15 kW、コンプレッサー等の仕事、伝達ロス差し引き、正味出力を計算した所、235 kWとなり、その効率は 57.5%であった。（目標値 60%）

また、改質装置の検討では従来出された多くの文献でのデータを参考に改質率を求め、CO₂改質では 50%、H₂O改質では 65%改質されると推算し、合計 80%の改質が実現できる事が判った。

10-3. 熱交換器の検討と実験評価

熱交換器の設計検討を詳細に実施し、高温ガス側から低温ガス側に熱が移動する場合、熱流抵抗の最も大きな部分を小さくする方法として受熱、放熱部分の面積とその熱を効率良く、隔壁に伝導する方法ため、多孔質金属材料を隔壁に密着接合させる事が最適との結論を得た。上記検討結果に基づいて試験片を作成し、蒸気、排気ガスの熱交換試験を実施したところ熱通過率が目標値、280 W/m²・k に対し、211 W/m²・k となり、コンパクト高効率熱交換器の定義である 200 W/m²・k を上回った。多孔質金属と隔壁の接合性の改良、金属に熱伝導率の良い金属の被覆を行えば改良が進むとの確かな感触を得た。

10-4. 燃料改質装置

燃料改質装置については 10 種類の改質触媒を選び、改質温度、SV 値を変えて改質率を調査した。その結果、CO₂とメタンの改質では Ni, Ru, CeO₂, MgO が、H₂Oとメタン改質では Ru, CeO₂, MgO が最適触媒との結果を得た。改質率は CO₂ が 700 で 58%、H₂O が 600 で 55% であった。排気ガス熱からの熱流を受け、改質反応が逐次継続した時、改質の積分値が雰囲気温度に依存する平衡改質率まで進行すると考えられるので CO₂ は 70%以上、H₂O は 65%以上の改質が期

待できる。金属多孔質材を隔壁に接合し、触媒を付着させた装置を試作した。

10-5. CO_2 吸着、離脱装置

改質に必要な CO_2 を排気ガス中から抽出し、メタンと反応させるため、文献よりジルコニウム酸リチウムが良いとの情報を得たので、試験用粉末を作成し、その吸着性と離脱性について温度を変えて調査した。その結果、550 で吸着が始まり、700 で離脱する事が判った。吸着率は目標値 10% に対し、3% と低く、 K_2CO_3 等を添加し、その収率を改善させる必要がある。 CO_2 の吸着、離脱装置については吸着材を付着させた多孔質材に低温排気ガスを送り付着させ、隔壁を挟んで高温排気ガス通路を設けた装置を試作し、離脱性を調査したが十分な効果を確認できなかった。

11. 結 言

極めて困難な技術開発を短期間で予定通りに進めることは難事業であったが、本年度は徹底した技術検討を行った結果、多くの新技術開発の成果を上げることが出来た。天然ガスを用いて温度の高い燃焼室雰囲気と予混合気を供給し、ディーゼル燃焼させるためには燃料の燃焼特性の把握が重要で、その要因を理解した上でEGR量の制御、着火源となる副室燃料の燃焼タイミングの制御を行った所、十分な性能を得る事が出来た。この燃焼の制御では燃料性状、雰囲気ガスの成分、温度、などをパラメーターに30種の燃料化学種の変化を計算し、燃焼速度を推定した。その結果を基に吸気温度、EGR量を決めたため早期に最適値を探す事が出来た。

エンジンシステムの熱流計算では全体の熱流を詳細に計算し、熱エネルギーの配分を考えた結果、排気タービン、蒸気タービンの回収エネルギーが明らかになり、燃料改質装置の燃料改質量が推定できた。また、これらの計算結果を基に改質装置の設計を行った所、現実性のある改質装置の概略構造が設定できた。

熱交換器の構造についても熱流の計算を徹底的に行い、受熱側、放熱側の受熱面積、伝熱面積、材質、気体流速等の条件を算出し、その計算値を基に試作品を作り、評価したところ、コンパクト熱交換器の基準を上回る極めて満足すべき結果を得た。

改質装置については触媒の選定、反応速度、温度など、パラメーターを変え、天然ガスの改質量を計算し、その計算値を基に触媒が担持されたサンプルを試作し、試験し、CO₂改質は目標値に達し、H₂Oは僅かに目標値に到達できなかった。

二酸化炭素の吸着、離脱については先ず、文献に記載された資料を用いて、温度をパラメーターに吸着、離脱の特性を測定し、十分な結果を得る事は出来なかったものの、今後の改良点等が判った。

以上、本年度は多くの困難な技術開発・研究に産学協同で取り組んだがそれぞれ有益な結果を得、開発は大幅に促進した。

平成 14 年度 天然ガス改質船用セラミックスエンジンの研究開発報告書

平成 15 年 3 月発行

発行 財団法人シップ・アンド・オーシャン財団
業務統括部 国際業務課

〒105-0001 東京都港区虎ノ門 1-15-16 海洋船舶ビル
TEL 03-3502-1828 FAX 03-3502-2033

本書の無断転載、複写、複製を禁じます。

ISBN4-88404-090-2