

内燃機関を反応器とした合成ガスの製造

The Production of Synthesis Gas Using a Gas Engine as a Reactor

山 本 為 親* 金 子 恭 三*
Tamechika Yamamoto Kyōzō Kaneko
桑 江 和 夫** 平 塚 幸 哉***
Kazuo Kuwae Kōya Hiratsuka

内 容 梗 概

内燃機関を反応器として天然ガスを部分酸化させ、水素と一酸化炭素を多量に含むガス、いわゆる合成ガスを製造することができる。

理論計算の結果、内燃機関を用いて、ガス化効率 80% 前後で合成ガスが製造でき、この際メタン 1 Nm³ 当り 1.4 PSh 程度の動力が得られることがわかった。回収仕事量は反応を行なわせるに必要な酸素を空気から分離するのに十分である。

この方法を工業化した際の資料をうるために、8 気筒、行程容積 42 l のガス機関を試作し、中間規模の実験装置による合成ガスの製造を行なった。

排気ガスの組成、発生動力とも理論値とほぼ一致し、この中間試験でガス化効率 78% で水素、一酸化炭素を 95% 含む合成ガスと、メタン 1 Nm³ 当り約 1 PSh の正味仕事量が得られることが確かめられた。

1. 緒 言

内燃機関の気筒内で炭化水素と酸素とを不完全燃焼させ、水素、一酸化炭素を多量に含む混合ガスいわゆる合成ガスと動力とを発生させようとする古い着想が、近年注目を集めてきている。

Eastman⁽¹⁾が圧縮比 7 の C. F. R. 機関を回転数 100 rpm で運転し圧力 3.4 kg/cm²、温度 250°C の天然ガス、酸素混合気を吸入し、背圧 3.4 kg/cm² で水素 53%、一酸化炭素 32% を含む排気ガスを発生させたのが、おそらくこの方面の最初の実験であろう。

次いで Szeszich⁽²⁾ が行程容積 16.2 l の単気筒機関を 500 rpm で運転し、天然ガス 1 m³、酸素 0.72 m³ から水素 59%、一酸化炭素 35% を含む合成ガス 2.54 m³ と 0.63 kWh の動力とを得ている。

かれはこの結果から、この方法をメタノール、アンモニア合成に適用した場合の検討を行なっている⁽³⁾。

理論的研究としては、山崎氏⁽⁴⁾が燃焼ガスの組成が常に化学平衡状態にあると仮定して、排気ガス組成、発生動力などの計算を行ない、C. F. R. 機関による実験値とよく一致することを確かめている。

内燃機関を反応器として合成ガスの製造を行なうと、動力の回収ができるのみならず、始動、制御が容易で、保守も簡単であるなどの多くの利点があるが、これらの研究で、この方法が合成ガス製造に利用できる可能性のあることが示された。

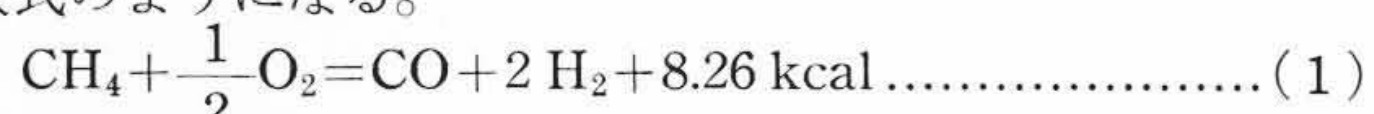
筆者らはこのプロセスを工業化することを目的とした研究に着手し、計算あるいは C. F. R. 機関による種々の実験を重ねたのち、8 気筒、行程容積 42.4 l のガス機関を試作し、中間規模の装置について種々の実験を行なった結果、内燃機関は合成ガス製造のための効率良い反応器であり、十分な実用性のあることが確かめられた。

以下これらの結果について報告する。

2. 理 論 計 算

2.1 メタンの部分酸化反応

メタン、酸素の部分酸化により合成ガスを製造する際の理想的な反応は次式のようになる。

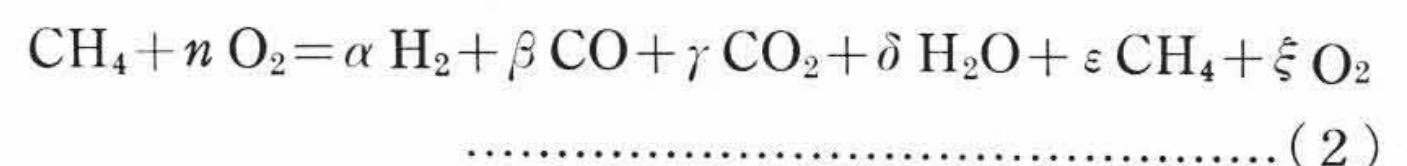


しかし実際に(1)式のメタン、酸素比で反応を行なわせようとす

るとカーボンの遊離、メタンの残留が多くなって、1 モルのメタンから得られる水素、一酸化炭素の量は(1)式から期待されるモルよりはるかに小さくなる。ガス分解炉による部分酸化の場合には 20~50% の過剰の酸素を加えて反応を行なわせている。

内燃機関を反応器とするときには、混合比が小さくなると点火栓がカーボンで汚損され、失火して運転が不能になるという難点加わる。ガソリンのオクタン価の測定に使用される C. F. R. 機関を用いて予備実験を行なってみると、酸素、メタン比が 0.7 以下では短時間は運転できても、しだいに点火栓が汚損され、失火がふえて運転できなくなることがわかった。

したがって実際の部分酸化反応は

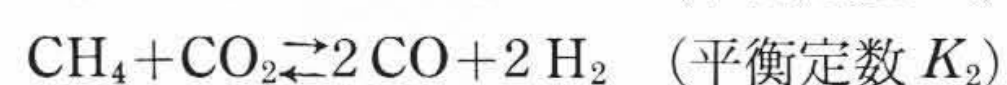
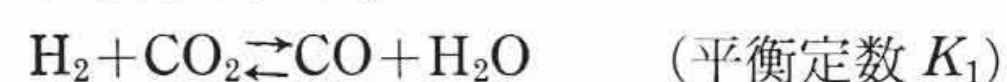


と書くことができる。酸素、メタンのモル比 n は混合比と呼ぶことにする。 $n \geq 0.7$ のときにはカーボンは平衡計算のうえからは存在できず⁽⁵⁾、またメタン以外の炭化水素は存在しても微量量なので無視した。

1 モルのメタンから得られる水素などのモル数 $\alpha, \beta, \gamma, \dots\dots$ は温度、圧力が与えられれば、化学平衡状態にあるとの仮定のもとに計算することができる。すなわち炭素、水素、酸素収支から

$$\left. \begin{aligned} 1 &= \beta + \delta + \epsilon \\ 4 &= 2\alpha + 2\delta + 4\epsilon \\ 2n &= \beta + 2\gamma + \delta + 2\xi \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (3)$$

の三つの関係が得られる。残りの関係は次の反応が平衡にあるという仮定から与えられる。



平衡条件を式に書き表わすと、水素などの分圧を p_{H_2} などと書いて

$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}, \quad K_2 = \frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2}}, \quad K_3 = \frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} \dots\dots\dots (4)$$

となる。(3)、(4)式を連立させて解くことにより、 $\alpha, \beta, \gamma, \dots\dots$ などが計算できる。大気圧で混合気を吸入し、等温燃焼した場合を考えてみると、酸素の残留は微少であり、メタンはガス温度が 1,200°K 以上であれば無視できる。

* 日本瓦斯化学工業株式会社 新潟工業所 榎工場

** 日立製作所笠戸工場 工博

*** 日立製作所笠戸工場

簡単な物質収支の計算からわかるように、1モルのメタンから得られる合成ガス中の有用成分のモル数 ($\alpha + \beta$) は、酸素の残留を無視したとき

$$\alpha + \beta = 4 - 2n - 4\varepsilon \quad \dots\dots\dots (5)$$

となって、混合比およびメタンの残留が小さいほど大きくなる。しかし混合比が小さくなるとメタンの残留が増加するので、混合比を下げても有用成分の収率が高くなるとは限らない。

2.2 熱機関サイクルの計算

メタン、酸素の部分酸化による熱機関サイクルの理論計算はすでに山崎氏が熱損失のないオットーサイクルで、燃焼ガスは常にサイクルの温度、圧力における化学平衡組成にあると仮定して行なっている。山崎氏の計算は変量の範囲が狭いので、筆者らは燃焼ガスの内部エネルギー・エントロピ線図を作成して熱サイクルを再計算した。一定の混合比における燃焼ガスの組成と温度、圧力との関係は前記の方法で計算できるから、未燃ガスおよび既燃ガスの内部エネルギーおよびエントロピは温度、比体積をパラメータにとって線図に表わすことができる。この線図を用いてサイクルの温度、排気ガスの組成、仕事量などを計算した。計算の基礎となる熱力学量は A. P. I. の数表⁽⁶⁾を用いた。

計算結果の一例として、常温 (25°C) 大気圧で混合気を吸入した場合の最高温度、排気温度と混合比との関係を第1図に示す。最高温度は混合比とともに増大し $n = 0.9$ で約 3,000°K となる。

第2図は ガソリン-空気サイクルと比較するために圧縮比7の場合について、常温、大気圧で混合気を吸入した際 1 Nm³ のメタンのなす理論仕事量 W_{th} (PSh/Nm³) および平均有効圧力 $p_{mth} = 2W_{th}/V \cdot N$ (kg/cm²) を示した例である。

ここで V はシリンダ行程容積、 N は回転数、 W_{th} は理論仕事量である。単位メタン当りの仕事量は吸入圧力が高くなりメタン残留がふえると大きくなる傾向があるが、 $n \geq 0.8$ になると吸入圧力の影響は無視できる。したがってこの範囲では、平均有効圧力は吸入圧力に比例すると考えてよい。

最良の条件において設計された機関では、メタン 1 Nm³ 当り 1.4 PSh の理論仕事量が得られるが、これはメタンの発熱量の 10%、反応の際発生する熱量の 50% に相当する。空気中の酸素を分離するのに必要な動力は酸素 1 Nm³ 当り 0.5 kWh 程度であるから、回収動力はこの反応を行なわせるに必要な酸素を製造するに十分である。

2.3 完全燃焼サイクルとの比較

内燃機関を酸素で運転するとき、空気のように不活性ガスで希釈されていないので、温度、圧力などはガソリン-空気サイクルと異なってくるはずである。第1表はメタン、酸素の不完全燃焼サイクルとガソリン-空気による完全燃焼サイクル⁽⁷⁾ との比較を示したものである。最高温度は不完全燃焼であるため、酸素を用いてもそれほど高くなり、理論混合比 $n = 0.7 \sim 1.0$ の間でガソリン-空気サイクルのそれと等しくなる。一方最高圧力あるいは平均有効圧力は不完全燃焼の際分子数が約2倍に増加するため、2倍近くなる。燃焼温度が等しくても、圧力が高くなる点に不完全燃焼サイクルの特異性がある。

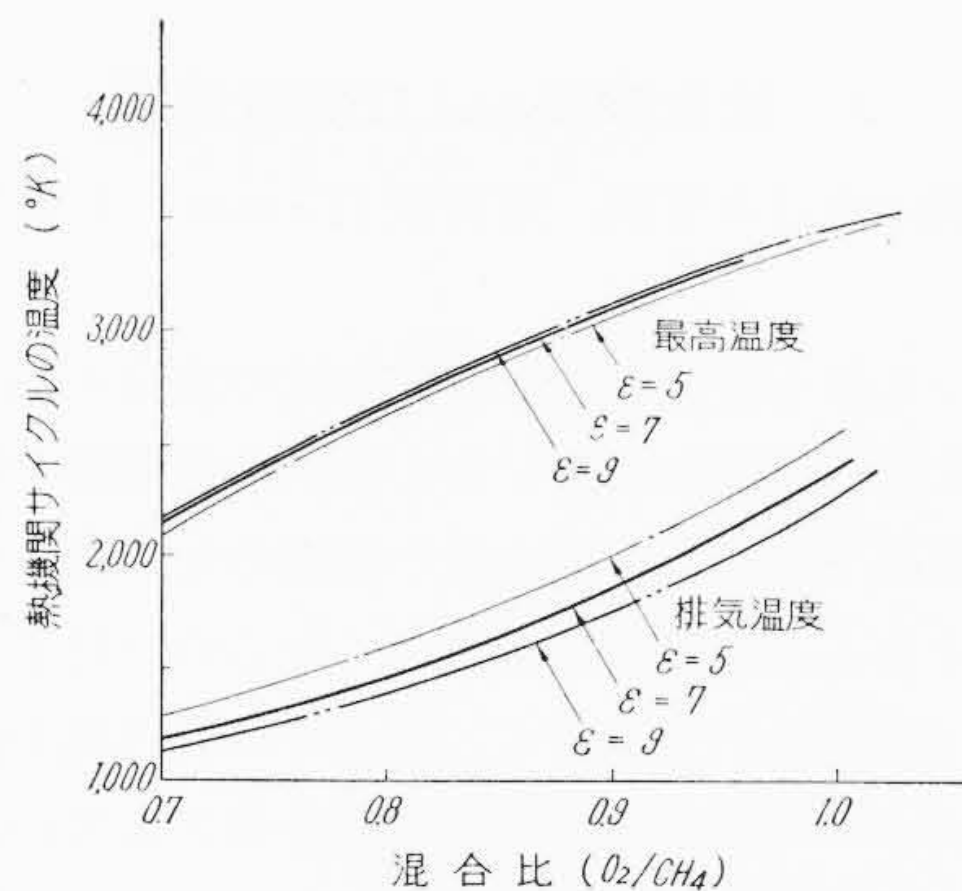
混合比、吸入圧力を適切に選べば、サイクルの温度、圧力ともガソリン機関より高くない。したがって合成ガス製造用の内燃機関として、強度上の難点はほとんどないといえる。

2.4 合成ガス発生装置としての効率

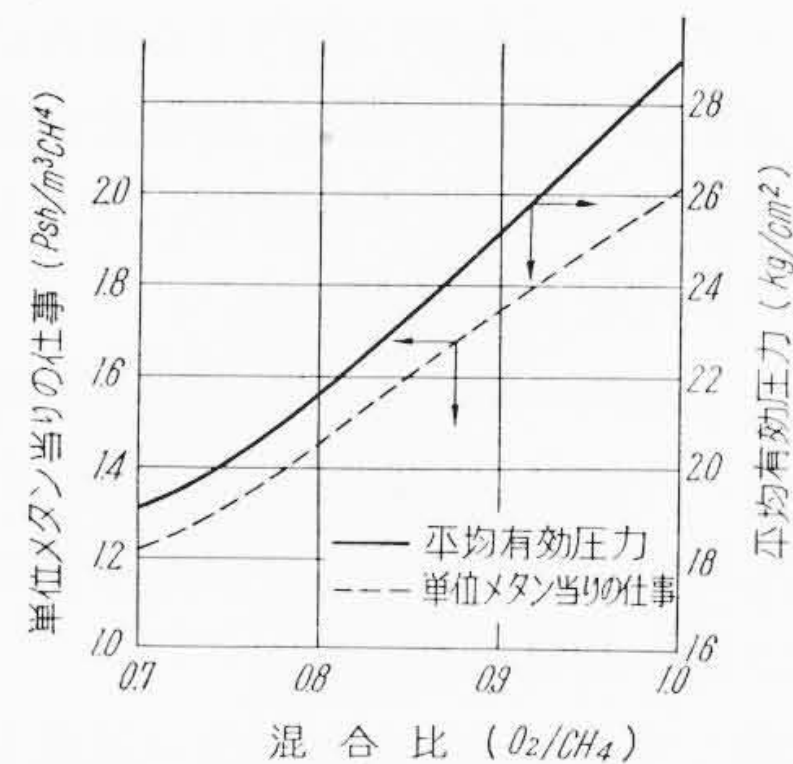
天然ガスを分解する際の性能を示す尺度として、ガス化効率、仕事効率 (内燃機関の熱効率) を次のように定義する。

$$\text{ガス化効率} = \frac{\text{生成水素, 一酸化炭素の発熱量}}{\text{原料メタンの発熱量}}$$

$$\text{仕事効率} = \frac{\text{発生機械仕事量}}{\text{原料メタンの発熱量}}$$



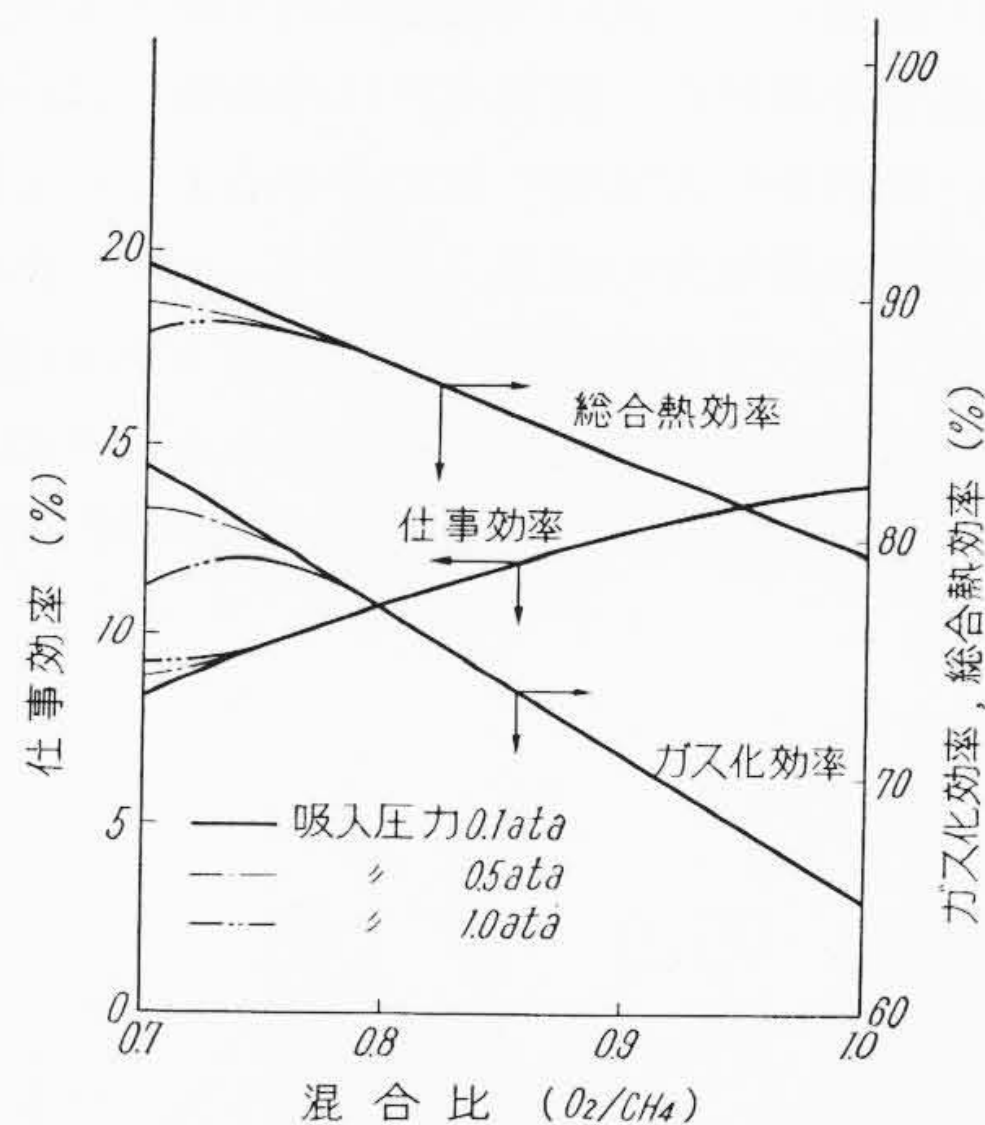
第1図 メタン-酸素サイクルの温度と混合比との関係
(吸入温度 25°C, 吸入圧力 1 ata, ε : 圧縮比)



第2図 単位メタン当りの理論仕事および
理論平均有効圧力と混合比の関係
(圧縮比 7, 吸入圧力 1.0 ata, 吸入温度 25°C)

第1表 メタン-酸素サイクルとガソリン-空気サイクルとの比較
(圧縮比 7, 吸入圧力 1 ata, 吸入温度 25°C)

	メタン-酸素サイクル		ガソリン-空気サイクル	
混 合 比	0.7	1.0	—	—
酸素過剰率	0.35	0.50	1.0	1.2
最 高 温 度 T_3 (°C)	1,843	3,183	2,640	2,430
排 気 温 度 T_4 (°C)	963	1,895	1,680	1,460
最 高 圧 力 p_{max} (kg/cm ²)	87.0	120.9	55	50
平均有効圧力 p_{mth} (kg/cm ²)	19.2	27.2	11.6	10.1



第3図 内燃機関を反応器とした合成ガス発生装置の諸効率
(圧縮比 7, 吸入温度 25°C)

ガス化効率は反応が (1) 式のように理想的に進んだ場合にも 95.7% にしかならないものである。第3図は第2図と同様に圧縮比 7, 吸気温度 25°C の場合について、混合比とガス化効率、仕事効率および二つの和の総合熱効率との関係を示したものである。吸入圧力が低くなるとガス化効率が高く、仕事効率が低くなるが $n \geq 0.75$ では吸気圧力の影響がなくなる。大気圧で吸入したとき、 $n = 0.75$ でガス化効率は最大値をとる。

3. 試作機関および実験装置

試作した機関は直立 8 気筒、気筒径 175 mm、行程 220 mm のものである。

計画のうちでも最も重要なことは混合比の決定である。混合比は気筒内の燃焼状態に顕著な影響を与える。小形機関での実験では、混合比を一定値以下にすると点火栓の汚損のため失火がふえ、一方一定値以上にすることは熱負荷が大きくなるので好ましくない。

従来の研究は酸素の消費を抑え、 $n \approx 0.7$ の混合比で運転して熱負荷を下げ、合成ガスの収率を高める方向を目ざしていた。 $n \approx 0.7$ の運転は困難で、従来の研究が成功しなかったのは、低混合比にこだわったためと考えられる。しかし混合気を高くとって、合成ガスの収量が減っても、排気乾ガスの組成はほとんど変化しない。本方式をアンモニア、メタノール合成に利用する場合には、発生動力は需要の 30～50% をまかなう程度である。混合比を高めたための出力増加は、合成ガスの収率の低下を十分補ないうるものであるから、混合比を低くしなければならぬ理由はない。

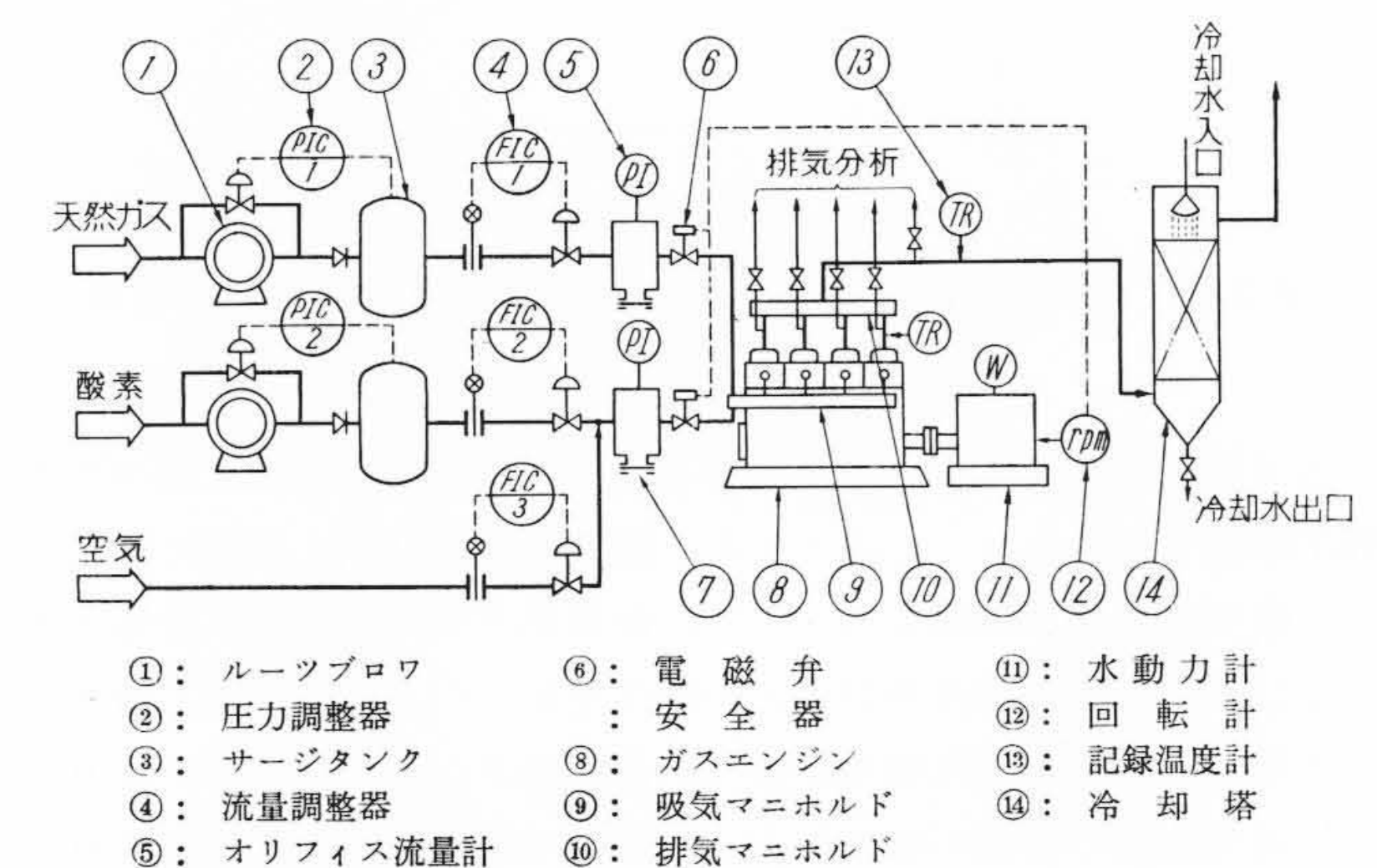
多気筒機関では、各気筒に吸入されるガス量を均一に保つことはきわめて困難である。今回の試作機関では、逆火の防止と混合気の配分とを特に考慮して吸気系統の設計を行なう反面、混合比の変動を予想して定格混合比を高目にした。

回転数は燃焼を良くするためと、ピストン速度を下げた耐久力を高めようとする考えで 500 rpm という低い定格を選んだ。吸入圧力は平均有効圧力を 5 kg/cm² に押えるように定めた。したがって、試作機関は定格で 122 Nm³/h のメタンを吸入し、115 PS の動力と 285 Nm³/h の水素、一酸化炭素を発生する。これはアンモニア日産 2.5 トンの生産設備に相当する。なおこの機関は混合比 0.75～0.95、回転数 350～650 rpm、吸入圧力 0.2～0.5 ata の範囲での実験が行なえるように計画した。

酸素を使用する関係で爆発事故に対しては二重三重の安全対策を施したが、詳細は省略する。

第 4 図に実験装置のフローシートを示す。吸気系統が特殊の構造であるので、天然ガス、酸素はルーツブロワで加圧した。機関は天然ガス、空気で始動して、次いで酸素に切り換えるので、酸素配管と並行に空気配管を設けた。排気ガスは冷却塔にはいって冷却、水洗されたのち、煙突から大気中に放出させるようにした。

排気ガスの温度は排気弁の直後、排気マニホールド出口に熱電対をそう入して測定した。また排気弁直後に燃焼ガスの捕集口を設けた。燃焼状態の目安として、排気管内を流れるガスのメタン濃度を赤外線分析計で連続記録した。発生動力は 220 kW (300 HP) の水動力計で測定した。



第 4 図 合成ガス製造の中間試験装置のフローシート

4. 実験結果および検討

4.1 排気ガスの組成

試作機関の運転は天然ガスと 97.2% の酸素とを用いて行なった。天然ガスの組成は日によって多少の変動はあるが、平均するとメタン 94.8%、炭酸ガス 2.3%、窒素 2.7%、酸素 0.2% となっている。

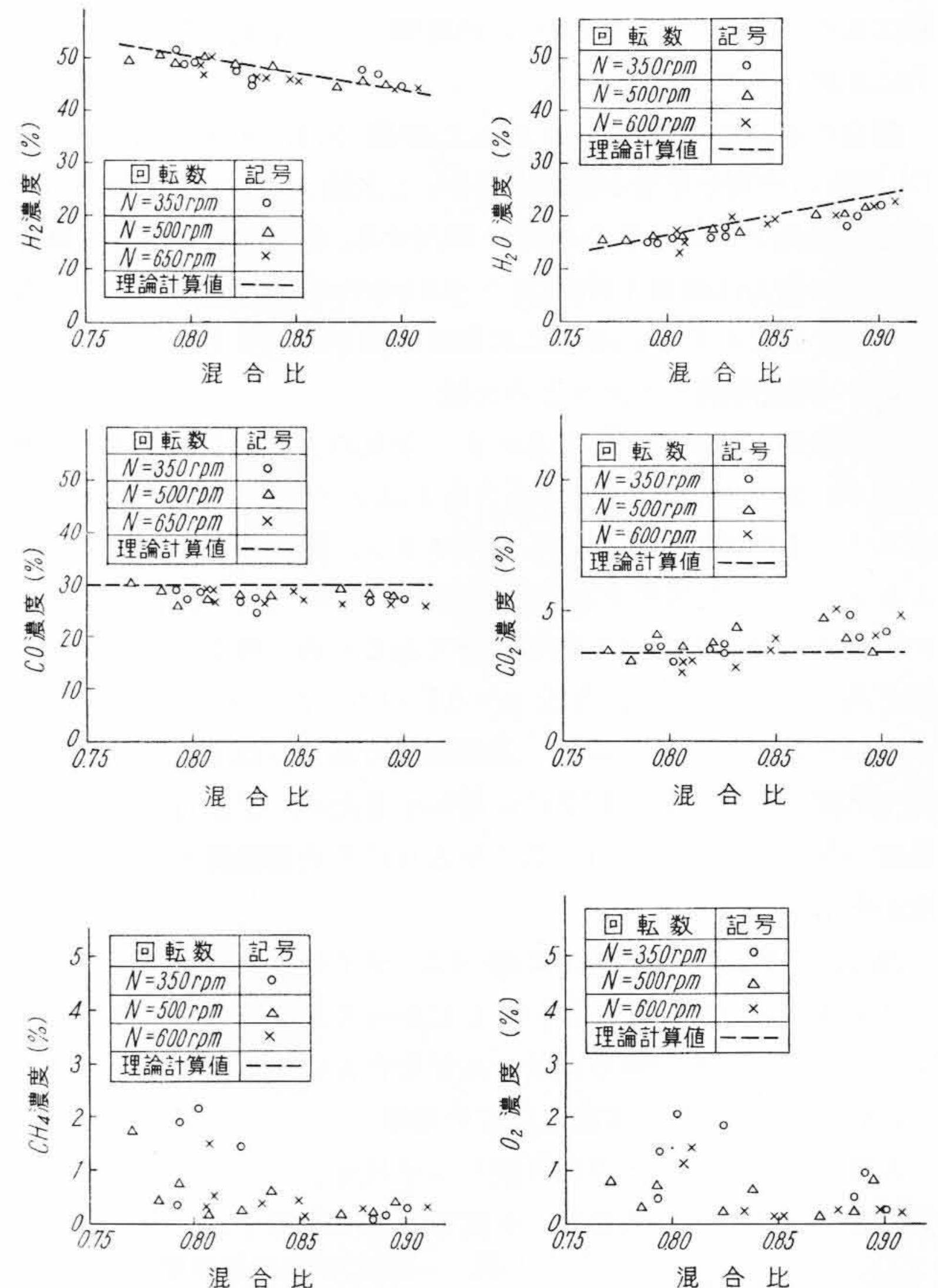
排気ガスの分析は排気マニホールド出口あるいは各気筒の排気弁直後からガスを捕集して行なった。分析方法としては、最初ヘンペル装置で CO₂ のみを吸収させて定量し、残りのガスの一部を、モレキュラーシーブ、水素によるガスクロマトグラフで分析し、O₂、N₂、CO、CH₄ を求め、残りを H₂ とした。

排気ガス中の水蒸気量は直接定量できないので、カーボンとして遊離する炭素がないと仮定し、炭素収支と水素収支とから水蒸気量を計算した。排気ガス中のカーボンはインピンジャーで捕集し定量して、排気乾ガス 1 Nm³ 中 0.2～0.7 g、原料メタン中の炭素の 0.4% 以下に過ぎないことを確かめている。なおこのようにして定めた水蒸気量を用いて酸素収支を計算してみると、2% 以下の誤差で一致する。

多気筒機関であるため、吸入される酸素、天然ガスの混合割合は気筒ごとに変動し、排気温度も様にならない。混合比は気筒ごとに調整できる構造にしたが、それでも完全に均一にすることはむずかしく、排気温度が 15℃ 以内の変動に調整できたところで実験を行なった。

排気ガスの組成としては排気管から捕集したガスを分析して表示したが、燃焼ガスの組成は気筒ごとに若干の相違がある。

第 5 図は排気ガスの組成と混合比との関係を示したものであり、図中の点線は理論計算値を示す。排気ガスの組成に対する回転数、吸気圧力の影響は認められない。原料ガスが 2～3% の窒素を含ん



第 5 図 排気ガス中の各成分の体積百分率と混合比の関係 (含水蒸気)

でいるので排気中にも1~2%の窒素が存在する。しかし排気ガスの組成は窒素を除いて示してある。

天然ガスの中に存在する2%ほどの炭酸ガスは、理論計算によると排気中の炭酸ガス濃度に変化を与えないし、発生動力にもほとんど影響を与えない。理論計算値と実測値とを比較すると、計算では無視できたメタン、酸素が存在している以外は両者はよく一致する。

メタン、酸素が存在するのは、気筒内での燃焼の際に一部が未反応のまま排気管に出たためと思われる。内燃機関の気筒の壁温はガスの着火温度よりも低いから、壁に接するある厚さのガス層は未反応のまま残る可能性がある。Friedman 等⁽⁸⁾はプロパン-空気混合気について、この層の厚さ、すなわち消炎距離を実験的に求めている。Daniel⁽⁹⁾は実際に内燃機関をプロパン-空気運転し、消炎距離を写真撮影により測定し、排気ガス中のプロパンの濃度はこの部分が排出されたと考えられることを示した。今回の実験でメタン、酸素の残留するのは、上記の機構によるものと思われる。混合比が小さくなると壁温が下り、火炎伝ば速度も小さくなるので、未反応のガス量は増加すると考えられる。平均混合比が高くても、混合比の低い気筒があると、メタン、酸素の残留は多くなるので、実験値のバラツキは、気筒ごとの吸入ガス量の変動によるものであろう。機関が大形化され、気筒容積当りの壁面積が小さくなれば、メタン、酸素の残留は小さくなる可能性がある。

4.2 回収動力および熱効率

まえに述べたように理論馬力は吸入圧力が変化してもほとんど変化しないから、理論平均有効圧力 p_{mth} は吸入圧力 p_0 に比例することになる。

$$\text{すなわち } p_{mth} = \kappa \cdot p_0 \dots\dots\dots (5)$$

実際には燃焼が理論的に行なわれないこと、熱損失があること、摩擦、ポンプ仕事、補機駆動などのための仕事損失があることなどのため、正味平均有効圧力 p_{me} はこれより低くなる。機械の仕事に費やされる馬力は回転数にほぼ比例するから、これを平均有効圧力に換算した値 p_{mf} は一定であると考えてよい。したがって理論サイクルからのずれを線図係数 f で表わすと

$$p_{me} = f p_{mth} - p_{mf} = f \cdot \kappa \cdot p_0 - p_{mf} \dots\dots\dots (6)$$

となる。両軸に吸入圧力と平均有効圧力とをとって、混合比一定の定値をプロットすると直線上に乗るはずである。この操作を行なってみると、予想どおりの直線関係が得られ、この図から $f=0.95$, $p_{mf}=2.0 \text{ kg/cm}^2$ が求まった。

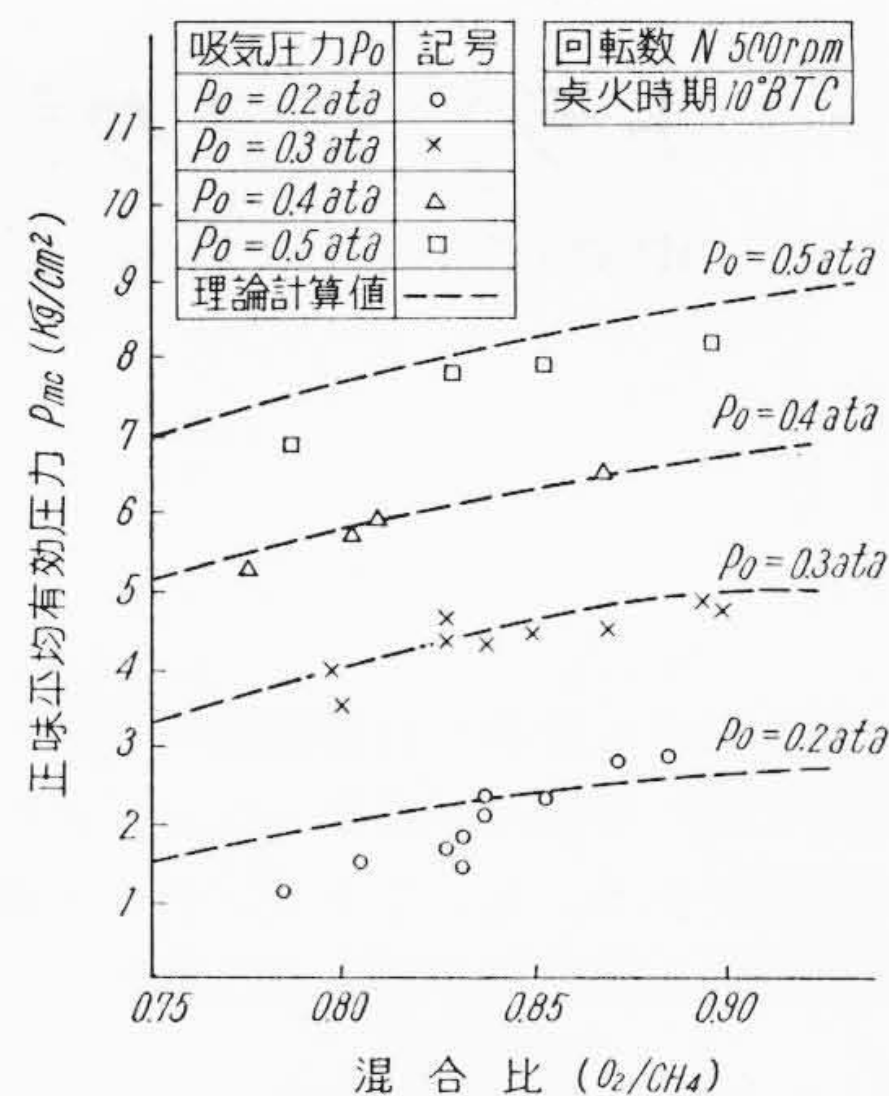
線図係数 f は混合比、回転数によって変化するものであろうが、一定と見なして、混合比と正味平均有効圧力の関係を(6)式から計算すると第6図の点線となり、実測値とかなりよく一致する。吸入圧力 0.35 ata では $p_{me}=5 \text{ kg/cm}^2$ となるから、理論馬力の約70%が正味軸馬力となり、したがってメタン 1 Nm^3 当り約1 PShの軸出力が得られる。

第7図は実験結果をガス化効率および総合効率で整理したもので混合比が小さくなると効率は高くなるが、 $n=0.8$ 前後で飽和の傾向を示している。これはメタンの残留が多くなってきたのが原因である。ガス化効率は最高78%、総合効率は最高85%に達している。

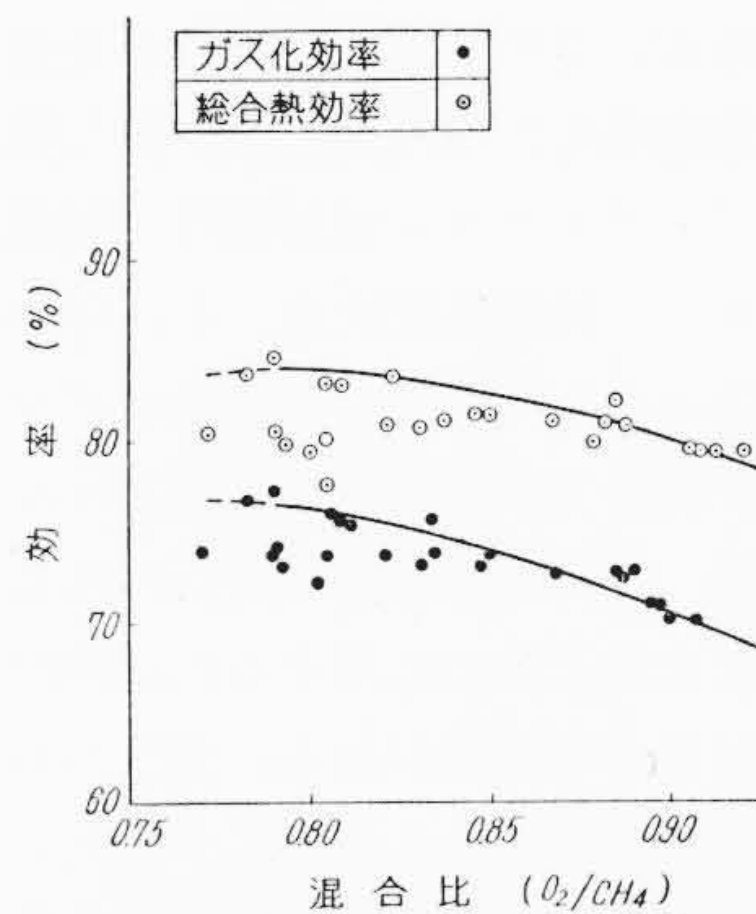
ガス分解炉を用いた部分酸化法のガス化効率は、たとえばテキサコ炉でガスオイル(メタン82%を含む)を分解したとき78~84%程度であるので⁽¹⁰⁾、内燃機関もこれに匹敵する性能を持っているといえる。

5. 結 言

内燃機関の気筒を反応器として、天然ガスの部分酸化による合成ガスの製造方法を理論計算および行程容積 42 l のガス機関の実験で検討し、次の結論を得た。



第6図 正味平均有効圧力の計算値と実測値との比較
(線図係数 $f=0.95$, 摩擦平均有効圧力 $p_{mf}=2.0 \text{ kg/cm}^2$)



第7図 試作機関のガス化効率、総合熱効率

- (1) 内燃機関を用いてガス化効率80%、熱効率10%で合成ガス、動力を発生させることができる。これはほかのガス分解法に匹敵する性能であり、また回収動力は反応に必要な酸素を製造するに十分である。
- (2) 内燃機関のサイクルの温度は、酸素、メタン比が0.85以下であれば、ガソリン機関よりむしろ低くなり、酸素を使用したため、熱負荷が高くなることはない。
- (3) 試作機関による実験の結果、排気ガスの組成はメタン、酸素の残留が認められる以外は計算値とよく一致し、ガス化効率も最大78%に達した。一方発生馬力も線図係数、機械損失を考慮に入れると計算値とよく一致し、定格運転時メタン 1 Nm^3 から約1 PShの仕事が得られる。

なお試作機関は連続1,000時間の耐久試験を無事に終了し、安全性、耐久性を確認することができた。

以上の結果から、内燃機関を反応器として合成ガスを製造する方法は動力を発生するという特長を持った、最も経済的なガス分解法であり、信頼性も十分であることが確かめられた。

参 考 文 献

- (1) Eastman et al: U. S. Pat. 722, 742 (1947)
- (2) Szeszich: Chemie-Ing. Techn. 28, 190 (1956)
- (3) Szeszich: 第5回世界動力会議, Wien. 84 E/9 (1956)
- (4) 山崎, 三井: 燃料協会誌 37, 417 (昭33); 工化誌 62, 1681 (昭34); 工化誌 63, 1361 (昭35)
- (5) Montgomery et al: I. E. C., 40, 601 (1948)
- (6) Am. Pet. Inst: Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons (1958, Carnegie Press)
- (7) 田中, 栗野: 機械学会誌 39, 315 (昭11)
- (8) Friedman et al: J. Appl. Phys., 21, 791 (1950)
- (9) Daniel: 6th Symposium on Combustion, 886 (1956)
- (10) Eastman: I. E. C., 48, 1118 (1956)