

メタノール製造エンジンの検討

水 島 一 祐*・池 上 詢*

Study on Engine System for Producing Methanol

Kazuhiro Mizushima and Makoto Ikegami

A system for the production of methanol, which was constructed by use of a reciprocating piston machine, was conceived. The system consisted of two compressors and an expander and an intercooler was applied between two compressors. By the system, the necessary conditions of pressure and temperature for the production of methanol could be created.

In the paper, a capability of realizing the system was studied and some effective suggestions were obtained. For instance, the system could be operated satisfactorily recovering a part of energy necessary for driving the compressors.

1. まえがき

先に、再生可能な有機性バイオマス資源からメタノールを製造する技術の確立を目指し、模擬ガスを用いたメタノール合成について検討し、メタノールを合成するのに必要な圧力、温度などの適正条件を明らかにしてきた⁽¹⁾。そこで本研究ではメタノールを合成するのに必要な適正条件を創出する一つ的手段として、往復式ピストン機関を利用したメタノール製造エンジンについて検討を行う。すなわち、生産量が少なくても製造装置の小規模化を図り、低コストで製造することを目指したメタノール製造エンジンシステムを検討する。なお、バイオマス資源よりメタノール合成の原料となる合成ガスを生成する方法については別の研究で検討されており⁽²⁾、将来本研究の成果と統合することにより、バイオマス資源を原料としたメタノール合成技術が確立される。

2. メタノール製造エンジンの構成と作動

前報⁽¹⁾で述べたメタノール合成反応の適正条件を創出する方法として、往復式ピストン機関を用いたシステムを考案した。システムの構成例を図1に示す。このシステムによって、原料ガスを圧縮するとともに中間冷却器によってガス温度を制御し、触媒反応器の圧力、温度を所定の値に設定することができる。すなわち、システムは次のような行程で作動する。

- ① 低圧段圧縮行程：圧力 P_1 、温度 T_1 の原料ガスを低圧段圧縮機(LP compressor)にて所定の圧力 P_2 まで圧縮する。圧縮後のガス温度を T_2 とする。
- ② 中間冷却行程：低圧段圧縮機で圧縮されたガスを中間冷却器(Heat exchanger)に導入し、温度 T_2 から T_{2C} まで冷却する。なお、温度 T_{2C} は、触媒反応器の所定温度 T_3 を得るのに必要な高圧段圧縮機の圧縮始め温度として設定される。
- ③ 高圧段圧縮行程：高圧段圧縮機(HP compressor)によって、圧力 P_2 から触媒反応に必要

* 機械工学科

な圧力 P_3 まで圧縮されるとともに、所定温度 T_3 が得られる。

- ④ 反応行程： 圧力 P_3 、温度 T_3 で触媒反応器 (Catalyst) に圧入された原料ガスは、触媒反応器内で反応してメタノールが合成される。
- ⑤ 排出行程： 合成されたメタノール蒸気は、触媒反応器 (Catalyst) から圧力 P_3 、温度 T_3 の状態で排出されるので、これを膨張機 (Expander) に導入して液化すると同時に、エネルギーの回収を行う。

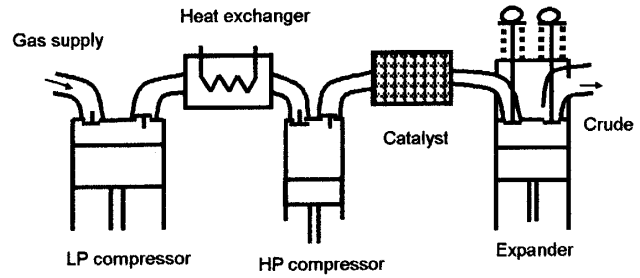


図1 中間冷却器付き圧縮システム

表1 使用する記号

	圧 力	温 度
低压段シリンダ圧縮始め	P_1	T_1
中間冷却器内	P_2	T_2
高压シリンダ圧縮始め	P_2	T_{2C}
触媒反応器内	P_3	T_3
低压段シリンダ圧力比	ρ_1	
高压段シリンダ圧力比	ρ_2	

3. システムの作動シミュレーション

先に得られたメタノールの合成に必要な条件としての触媒反応器内圧力 $P_3=10$ MPa、温度 $T_3=520$ K を得るための圧縮システムの条件について、シミュレーション解析を行った。各段階の圧力、温度など、解析に使用する記号を表1に示す。

各圧縮機における圧縮過程はポリトロプ変化として扱い、ポリトロプ指数を n とする。この場合の圧縮機のP-V線図を図2に示すが、低压段、高压段の圧縮機は、それぞれ隙間を持っているものとする。低压段の圧縮機について考えると、その隙間は、隙間比 $\varepsilon_0=V_3/V_0$ として定義される。

低压段および高压段シリンダの圧力比および圧縮後の温度は次のように表される。

$$\rho_1 = \frac{P_2}{P_1}, \quad \rho_2 = \frac{P_3}{P_2}, \quad \frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{P_3}{P_1} \quad (1)$$

$$T_2 = T_1 \times \rho_1^{(n-1)/n} \quad (2)$$

また、高压段シリンダに吸入されるガスの圧力、温度は、中間冷却器内ガスの圧力、温度と等しいとすると、触媒反応器内温度を目標値 T_3 にするために必要な温度 T_{2C} は、高压段シリンダの圧力比 ρ_2 を用いて次式で与えられる。

$$T_{2C} = T_3 / \rho_2^{(n-1)/n} \quad (3)$$

以上の諸式より、先ず低压段シリンダの圧力比 ρ_1 を与えると、(1)、(2) 式より高压段シリンダの圧力比 ρ_2 、温度 T_2 が得られる。次に、高压段シリンダの圧力比 ρ_2 を用いて、(3) 式

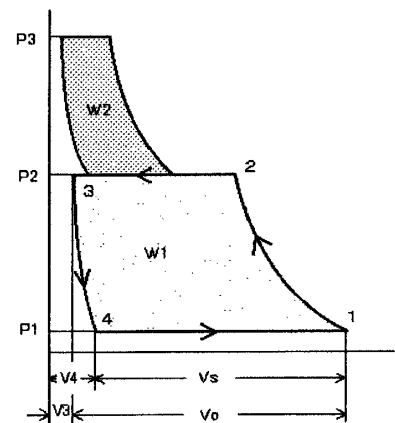


図2 圧縮システムのP-V線図

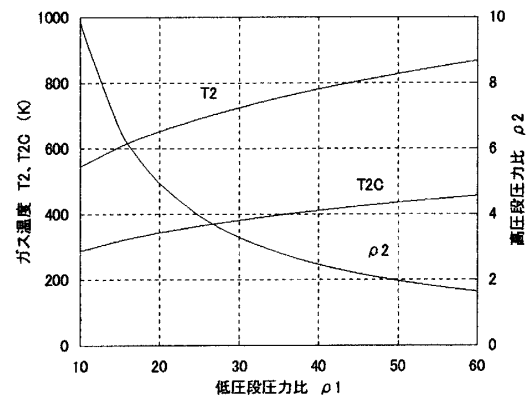


図3 圧縮機圧力比とガス温度の関係

より中間冷却器による冷却後の温度すなわち高压段シリンダの圧縮始め温度 T_{2c} が定まる。したがって、反応器内温度を所定の温度 T_3 にするために、中間冷却器において、ガス温度を T_2 から T_{2c} まで冷却する必要がある。

低压シリンダの圧縮始めの圧力を $P_1=101.3$ kPa、温度を $T_1=300$ K、触媒反応器内圧力を $P_3=10$ MPa、温度を $T_3=520$ K として得られた計算結果を図 3 に示す。図 3 より、低压段シリンダの圧力比 ρ_1 を高くするほど、高压段シリンダの圧力比 ρ_2 を低くすることができるが、中間冷却器入り口温度 T_2 が高くなるため、所定の温度 T_{2c} を得るためには冷却率を高くしなければならないことがわかる。

4. システムの消費エネルギー

まず、圧縮機の圧縮仕事について考える。図 2 から低压段シリンダについて考える。容積を V として図 2 のように添字をつけて表すと容積効率 η_{v1} は次のように定義される。

$$\begin{aligned}\eta_{v1} &= V_s / V_0 = (V_1 - V_4) / V_0 = (V_0 + V_3 - V_4) / V_0 \\ &= (V_0 + \varepsilon_0 V_0 - V_4) / V_0 = \{V_0 (1 + \varepsilon_0) - V_4\} / V_0 \\ &= 1 + \varepsilon_0 - V_4 / V_0 = 1 - \varepsilon_0 (\rho_1^{1/n} - 1)\end{aligned}\quad (4)$$

ここに ε_0 は圧縮比(隙間比)である。この容積効率を用いると低压段シリンダの圧縮仕事 W_1 は、

$$W_1 = \eta_{v1} \frac{n}{n-1} P_1 V_0 (\rho_1^{\frac{n-1}{n}} - 1) \quad (5)$$

ここで、 G をガス質量、 R をガス定数として $P_1 V_1 = G R T_1$ の関係を用いると、

$$\frac{W_1}{G} = \eta_{v1} \frac{n}{n-1} R T_1 (\rho_1^{\frac{n-1}{n}} - 1) \quad (6)$$

となり、単位ガス量あたりの圧縮仕事として評価される。同様に、高压段シリンダにおける圧縮仕事は次のように表される。

$$W_2 = \eta_{v2} \frac{n}{n-1} P_2 V_{02} (\rho_2^{\frac{n-1}{n}} - 1) \quad (7)$$

$$\frac{W_2}{G} = \eta_{v2} \frac{n}{n-1} R T_2 (\rho_2^{\frac{n-1}{n}} - 1) \quad (8)$$

また、中間冷却器において所要温度まで冷却するべき熱量 Q_c は、低压比熱を C_p として次式によって与えられる。

$$\frac{Q_c}{G} = C_p (T_2 - T_{2c}) \quad (9)$$

以上の式を基に、各圧縮機の隙間比を $\varepsilon_0=0.05$ 、ポリトロプ指数 $n=1.35$ として計算を行った。その結果を低压段シリンダの圧力比 ρ_1 を横軸にして図 4 に示す。図 4 から、低压段シリンダの圧縮仕事 W_1 は、低压段シリンダの圧力比 $\rho_1=18$ 付近で極大になり、 ρ_1 が 18 以上ではその増加とともに W_1 は減少する。一方、高压段シリンダの圧縮仕事 W_2 は、 ρ_1 の増加とともに減少するので、低压段および高压段圧縮機の圧縮仕事を加えた総圧縮仕事 $W (=W_1+W_2)$ は、 $\rho_1=15$ 付近で極大になり、それ以上の ρ_1 ではその増加とともに減少する。

また、中間冷却器における冷却熱量 Q_c は、図3からわかるように、低压段シリンダの圧縮温度が p_1 の増加とともに上昇するため、 p_1 の増加とともに増加することになる。そして、総圧縮仕事 W と冷却熱量 Q_c を加えたものが、総消費エネルギー ($W+Q_c$) となるが、その値は図4に示されるように、低压段シリンダの圧力比 p_1 の増加とともに減少する。なお、このシミュレーション計算では、圧縮機に入る原料ガスを $2H_2+CO$ の混合ガスとして扱い、混合ガスの密度、ガス定数、比熱などは表2の値を使用した。

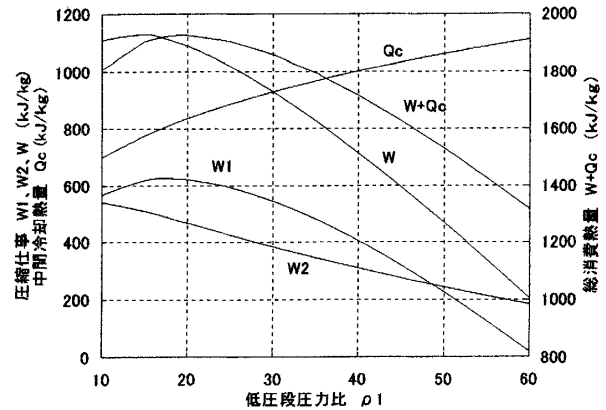


図4 圧縮仕事と冷却熱

表2 使用ガスの物性値 (密度、比熱、比熱比は1気圧、25℃における値)

	分子量	ガス定数	密度	定圧比熱	定容比熱	比熱比
	m	R(kJ/kg·K)	γ (kg/m ³)	C_p (kJ/kg·K)	C_v (kJ/kg·K)	κ
H ₂	2.0160	4.1217	0.0824	14.3170	10.2000	1.4036
CO	28.0100	0.2970	1.1442	1.0430	0.7413	1.4070
2H ₂ +CO	32.0420	0.7783	0.4366	2.7133	1.9315	1.4048

以上を総合して、中間冷却器付き圧縮システムを構成する場合、低压段シリンダの圧力比を高くするほど総エネルギー消費が少なくなつて有利であるように思われるが、製作コストおよび耐久性の面から考えると、圧縮機の圧力比が低い方が有利になると考えられ、また、中間冷却器については低压段シリンダの圧力比が高いほど、冷却熱量が増大するため熱交換器の規模が大きくなって不利になると考えられる。したがって、総合的には適正な圧力比が存在するものと考えられ、一般の圧縮機技術から考えると、低压段シリンダの圧力比は30程度に設定するのが妥当な線と考えられる。なお、この場合の中間冷却器による冷却熱量は930 kJ/kgになる。

5. システムの回収エネルギー

図1に示したシステムにおいては、触媒反応器から排出されるメタノール蒸気は高い圧力、温度レベルを保持しているので、これを膨張機に導いてエネルギー回収を行う。エネルギー回収の方法についてはいくつか考えられるので、以下にケーススタディーを行う。

5. 1 1段階で膨張させる場合

反応器出口の圧力、温度を P_3 、 T_3 とし、膨張機では大気圧力 P_1 まで膨張させるものとし、膨張機内のサイクルを図5に示す。反応器から供給されるガスは、膨張機内に容積 V_3 で充填され、ここから大気圧力 P_1 まで膨張させるものとする。容積 V_1 まで膨張後排出弁を開いてシリンダ内ガスは排出される。膨張後のガスはピストンによって押し出され、容積が V_2' になった時

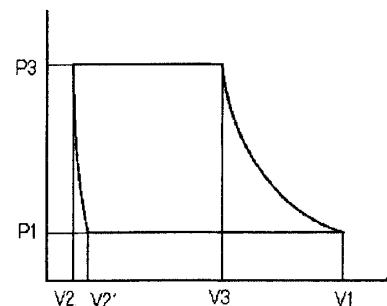


図5 膨張機のサイクル

点で排出弁が閉じられ、これに続いてガス供給弁が開かれてシリンダ内にガスが充填される。充填されるガスの圧力は、ガス排出後のシリンダ内圧力に比べて遥かに高圧であるので、排出弁閉弁後の容積 V_2' からピストン上死点の容積 V_2 に到るまでの圧力変化は無視することができる。以上の条件に従って膨張機から得られる仕事 W_e を求めると、シリンダに V_2 の隙間容積を持つことを考慮して次式のようになる。なお、膨張比を γ 、縮切比を $\sigma = V_3/V_2$ とする。

$$\frac{W_e}{G} = \frac{n}{n-1} R T_3 \left(1 - \frac{1}{\gamma^{\frac{n-1}{n}}} \right) - \frac{R T_3}{\sigma} \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) \quad (10)$$

そこで、 $P_1=101.3 \text{ kPa}$ 、 $P_3=10 \text{ MPa}$ 、 $T_3=520 \text{ K}$ とすると $\gamma=98.7$ となり、 $n=1.35$ とすると、隙間容積を持たない場合に縮切比 $\sigma=1$ とすると、 $W_e=362 \text{ kJ/kg}$ が得られる。

なお、ガス定数として $R=0.2595 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$ を用いた。隙間容積を考慮した場合に得られる仕事を縮切比 σ に対して計算すると、図6のようになる。

図6から、膨張仕事は縮切比を大にするほど増加するが、その増加は縮切比 $\sigma > 4$ においては少なく、したがって実用上は $\sigma=4$ 程度に設定するのが望ましいと考えられる。 $\sigma=4$ の場合、膨張仕事は $W_e=329 \text{ kJ/kg}$ となり、隙間容積を持たない場合に比べて小さくなっており、当然の結果である。

ここで、圧縮機の低圧段シリンダ圧力比を $\rho_1=30$ に設定すると、図4に示されるように総圧縮仕事は $W=929 \text{ kJ/kg}$ となり、圧縮機駆動源の機械効率を $\eta_m=0.85$ とすると、圧縮機の駆動動力として $W_d=W_e/\eta_m=1,093 \text{ kJ/kg}$ が必要となり、ここで得られる回収エネルギーは総圧縮仕事の $1/3$ にしかならないことがわかる。すなわち、低圧段圧縮機の圧力比を30に設定し、機械効率を0.85に見積もると、反応器から排出されるメタノール蒸気のエネルギーにより回収される動力は、圧縮機駆動動力の $1/3$ であり、回収動力のみによって圧縮機を駆動することは不可能である。また、先述の図4からわかるように、低圧段圧縮機の圧力比を高くするほど圧縮仕事が減少し、排出エネルギーによる圧縮機駆動が若干有利になるように思えるが、圧力比が高くなると機械効率が低下すると考えられ、それほど期待することはできない。

本研究におけるメタノール合成反応では、前述の(1)式からもわかるように原料ガスとしての2モルの水素と1モルの一酸化炭素から1モルのメタノールが生成される。すなわち、3モルの原料から1モルのメタノールガスが生成される

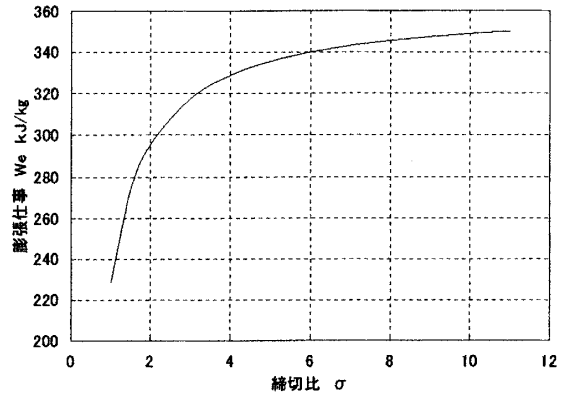


図6 膨張機の膨張仕事

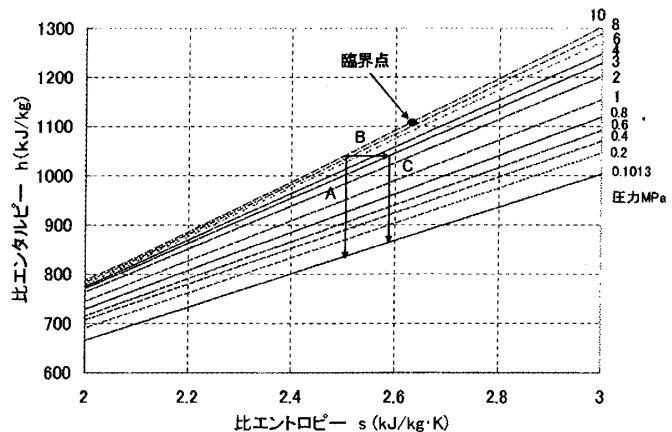


図7 メタノールの $h-s$ 線図(圧力一定)

から、原料ガスに比べて生成ガスの体積は $1/3$ に減少することになり、先述の原料ガスの圧縮仕事に対して生成ガスの膨張による回収仕事が $1/3$ に減ずることは当然のことと言える。

また、メタノールガスの膨張により温度が低下するとともに、液化が進んでくると考えられる。そこで、メタノール液および蒸気の性質を対応状態法によって求めた。この計算には、Reid らの著書⁽³⁾に示されている純粋物質の液体および蒸気の状態推定法にもとづいて本研究で開発したフオートランプログラム TVAP を使った。

このプログラムによって得られた結果の例を図 7~9 に示す。図 7 は、圧力一定のもとでの比エンタルピー h の変化を比エントロピー s の変化に対して描いたものである。この図を用いて、前述の圧力 10 MPa から 0.1013 MPa まで断熱的（エントロピー一定）に膨張させたときの断熱熱落差（図の A 矢線）すなわち膨張仕事を直接求めることができる。その値は、 $W_e = 205 \text{ kJ/kg}$ となり、先に (10) 式によって締切比 $\sigma = 4$ として求めた値 329 kJ/kg に比べると、凡そ 60% と小さい値を示している。

これは、(10) 式による計算が理想気体としているのに対して、実際はメタノールの湿り蒸気であることによるものと考えられ、本研究の場合エンタルピー熱落差によってエネルギーを評価するのが

妥当であると思われる。図 8 は、温度一定のもとにおける比エンタルピーを描いたもので、図 7 と同様に断熱膨張させたときの变化を A 矢線で示している。これによって断熱膨張時の温度変化を観察することができる。また、図 9 は、比エントロピー一定のもとで圧力を変化させたときの乾き度 x の変化を表している。これにより断熱膨張時の乾き度の変化がよくわかる。

また、図 10 は触媒反応器出口の状態すなわち圧力 10 MPa、温度 520 K における比エントロピー $s = 2.50 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ （一定）のもとで圧力を変更したときの状態を表している。圧力の低下とともに、温度、比エンタルピーが減少する様子がよくわかる。図には、乾き度 x が併記されているが、圧力の低下とともに乾き度が増加し、飽和蒸気が増加していくことがわかる。

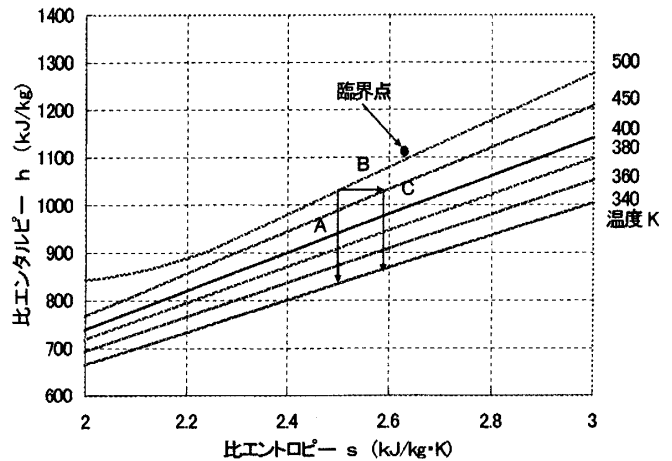


図 8 メタノールの $h-s$ 線図（温度一定）

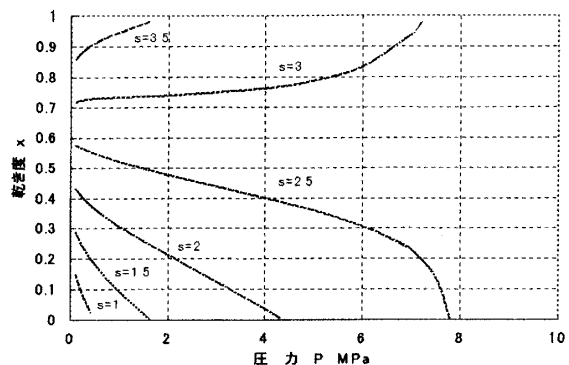


図 9 メタノールの乾き度線図

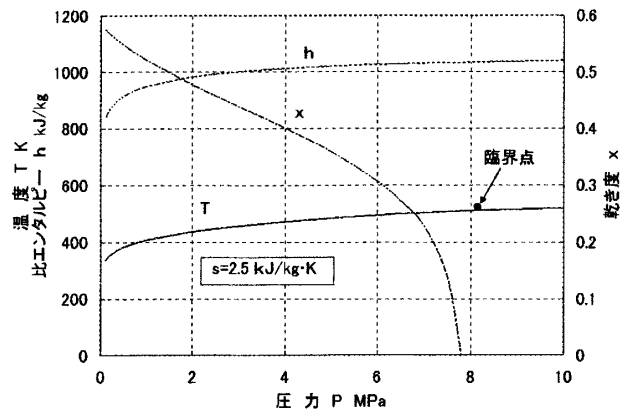


図 10 エントロピー一定 ($s = 2.50 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$) における状態線図

5. 2 2段階で膨張させる場合

前項のように1段階で膨張させる場合、膨張比は $\gamma = 98.7$ ときわめて大きく、実用的ではない。そこで、膨張を2段階で行う場合について検討する。すなわち、第一段階で圧力 3 MPa まで膨張させ、等圧のもとで気液分離を行った後大気圧力まで膨張させる。この様子を図に描いたのが図 11 であり、プロセスは図の太い矢線に従って進行する。すなわち、まず 10 MPa、520 K の状態からエントロピー一定のもとで圧力

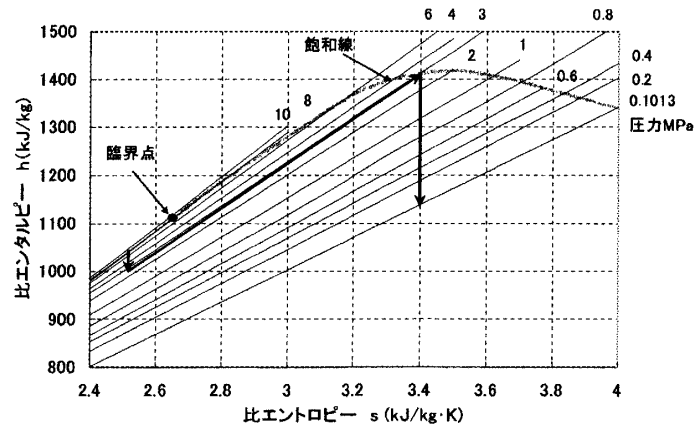


図 11 メタノールの $h-s$ 線図 (圧力—

表 3 2段階膨張によるエネルギー回収の経緯

圧 力 (MPa)	10	3	→	0.1013
温 度 (K)	520	457	→	338
比エントロピー(kJ/kg·K)	2.50191	→	3.40418	→
比エンタルピー (kJ/kg)	1040.61	1001.42	1414.14	1140.36
乾 き 度	—	0.43942	1.0	0.83193
エンタルピー熱落差 (kJ/kg)	—	39.19 ↓	—	273.78 ↓
回収エネルギー(kJ/kg)		→→	→→→	312.97

3 MPa まで膨張させる。このときのガスは湿り蒸気の状態であるから、気液分離を行うとガスの状態は等圧線に沿ってエントロピーが増大する方向に移行し、飽和線に到達する。この状態から再び大気圧力まで等エントロピーで膨張させることによりエネルギーを回収する。以上の経緯を数値で表すと、表 3 のようになる。なお、気液分離後の液体メタノールは、表 3 からわかるように圧力 3 MPa、温度 457 K を保有しているのを、これを冷却して減圧すればよい。この場合、液体メタノールの定圧比熱を $C_p = 2.55 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ とし、温度 300 K まで冷却するものとする、冷却熱量は 400 kJ/kg になる。表 3 に示すように、総回収エネルギーは 313 kJ/kg となり、先に述べた 1 段階膨張によるエネルギー 205 kJ/kg に比べて凡そ 1.5 倍大きくなっており、途中で気液分離することが極めて有効であることがわかる。

5. 3 絞り膨張を用いる場合

先に 2 段階膨張について述べたが、ここでは反応器出口に絞り弁を設け、これによって 1 段階の膨張を行わせる場合について検討する。絞り弁による膨張は等エンタルピーで行われると考えられ、このプロセスの経緯は先述の図 7 に併記した B→C 矢線のようにになる。まず図 7 において、圧力 10 MPa のガスを絞り弁を介して圧力 3 MPa まで等エンタルピーのもとで B 矢線に沿って膨張させ、次いで大気圧力まで C 矢線に沿って

表 4 絞り膨張弁を用いた場合のエネルギー回収

圧 力 (MPa)	10	3	0.1013
温 度 (K)	520	457	338
比エントロピー(kJ/kg·K)	2.50191	2.5876	→
比エンタルピー (kJ/kg)	1040.61	→	864.52
乾 き 度	—	0.49266	0.59958
回収エネルギー(kJ/kg)			176.09

て膨張させる。この場合のエネルギー回収の経緯は表4に示すとおりである。表4から、回収エネルギーは絞り膨張後のエンタルピー落差だけで決まるので、その値は 176 kJ/kg と小さくなる。そこで、前項で述べたのと同様に、絞り膨張後に気液分離を行うと、表3からわかるように回収エネルギーは 274 kJ/kg となり、1.5 倍に増加する。しかし前項の中間気液分離を行う2段階膨張には及ばない。

6. まとめ

往復動機構を用いたメタノール製造エンジンの可能性について検討した結果は、以下のようにまとめられる。

- 1) 中間冷却器付き圧縮システムを考案し、その作動シミュレーションを行って作動特性を把握することができ、システムの実現の可能性が明らかになった。実用面から考えて、低压段圧縮機の圧力比を 30 程度に設定するのが妥当と考えられる。
- 2) 反応器から排出されるメタノールガスの保有するエネルギーの回収について検討した。その結果、回収できるエネルギーは、メタノール製造に必要な原料ガスの圧縮仕事の 1/3 であることがわかり、これは原料ガスがメタノールの合成反応によって分子数を減らすことから当然の結果である。
- 3) エネルギーの回収方法として、膨張機について検討を行った。反応器出口圧力 10 MPa から大気圧力まで1段階で膨張させることは、理論的には可能であるが実用的には無理がある。そこで、次のシステムについて検討した。

- (1) 往復ピストン型膨張機で膨張を2段階で行う。この場合エネルギー的には1段階膨張と同等である。
- (2) 往復ピストン型膨張機で膨張を2段階で行い、中間でガスの気液分離を行う。
- (3) 絞り膨張弁を用いて1段階の膨張を行い、往復ピストン型膨張機で2段階目の膨張を行う。
- (4) 絞り膨張弁を用いて1段階の膨張を行い、中間でガスの気液分離を行った後往復ピストン型膨張機で2段階目の膨張を行う。

検討の結果、回収エネルギーはケース(2)の場合に最も大きく、ケース(4)、(3)、(1)の順に小さくなることがわかった。そして、ケース(3)と(4)、およびケース(1)と(2)を比較すると、中間で気液分離を行うことによって回収エネルギーが 1.5 倍に増加しており、中間気液分離の有効性が確認された。

- 4) 以上総合して、メタノール製造エンジンを構成する圧縮システムならびにエネルギー回収システムの作動特性が明らかになった。それによってシステムを設計するための数多くの示唆が得られた。

参考文献

- (1) 水島一祐、池上 詢、樋口 良、メタノール変換システムの基礎的研究、福井工業大学研究紀要、第34号、(2004)。
- (2) 池上 詢、水島一祐、バイオマスガスのガス化に関する化学平衡論的研究、福井工業大学研究紀要、第34号、(2004)。
- (3) R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and T. K. Sherwood, The Properties of Gases and Liquids (Third Edition), McGraw-Hill, (1977)。

(平成17年12月1日受理)