

既存の内燃機関を用いた ピストン圧縮による CO₂ 分解技術の開発

静岡理科大学 理工学部 機械工学科

野内 忠則

1. まえがき

2050 年カーボンニュートラルの実現には、CO₂を資源として燃料等を製造するカーボンリサイクル技術が不可欠である。しかし、CO₂を分解して CO や有機物へ転換するには、高温高压の反応場が必要であるため、設備および所要エネルギーが大きくなり、コストも増大する問題がある。更に、触媒を用いるため、その劣化等も問題となっている¹⁾。そのため、高温高压場を容易に形成できる、コンパクトで無触媒の燃料合成反応設備を構築することが課題となっている。そこで、内燃機関（エンジン）がシリンダ内で容易に高温高压場を形成できる特徴を生かして、再生可能エネルギー由来の水素で駆動するエンジンを、CO₂分解のための無触媒の反応器として利用することに着目した。具体的には、エンジンの吸気管に水素、空気および CO₂の混合気を供給し、エンジンのピストンでそれらの混合気を圧縮し、更に水素を燃焼させることで高温高压状態にして、CO₂を CO へ転化させることを狙っている。なお、類似の研究として、松浦ら²⁾の研究があるが、燃焼の条件を含んでいないことや目的生成物質等が異なる。

本研究では、CO 収率向上のための最適条件に関する知見を得ることを目的として、CO₂の CO 転化に及ぼす CO₂混合割合、水素-空気当量比および混合気初期温度の影響を検討した。

2. 検討方法

検討は数値計算により行った。エンジン内化学反応のシミュレーションが可能な CHEMKI N-Pro を用いた。計算では、予混合圧縮自己着火燃焼（Homogeneous Charge Compression Ignition: HCCI）エンジンを想定した。反応機構は、水素の燃焼反応が含まれる、GRI-Mech3.0³⁾を用いた。エンジンの仕様は、水素の自己着火温度が炭化水素燃料に比べて高いことから、圧縮端温度の高い、ディーゼルエンジンとした。エンジン諸元および計算条件を表 1 に示す。計算期間は、吸気弁閉時期から排気弁閉時期までの期間とした。供給ガス成分は、H₂、O₂、N₂および CO₂である。吸気圧力 100 kPa (abs)と機械損失が少ない低回転域であるエンジン回転速度 1500 rpm 一定で、CO₂混合割合、吸気温度（混合気初期温度）および水素-空気当量比を種々変更して、シリンダ内圧力および温度、および化学種濃度の履歴を調査した。

表 1 エンジン諸元および計算条件

(a) エンジン諸元			(b) 計算条件		
Displacement	cm ³	230	Simulation model		HCCI engine
Bore × stroke	mm	70 × 60	Reaction mechanism	-	GRI-Mech 3.0
Compression ratio	-	21	Intake temperature	K	350, 400, 450, 500
Connecting rod length	mm	96.95	Intake pressure	kPa (abs)	100
Intake valve opening timing	deg. ATDC	-126	CO ₂	vol. %	5, 25, 50
Exhaust valve closing timing	deg. ATDC	124	H ₂ -Air equivalence ratio, ϕ	-	0.5, 1.0, 2.0
			Engine speed	rpm	1500

供給ガス成分のモル分率を表 2 に示す。なお、本報告で報告する条件のみを示している。

表 2 供給ガス成分のモル分率

CO ₂ [%]	H ₂ -air equivalence ratio: ϕ [-]	Mole fraction [-]			
		H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂
50	2.0	0.228	0.057	0.215	0.50
25	2.0	0.342	0.086	0.322	0.25
5	2.0	0.434	0.108	0.408	0.05
	0.5	0.165	0.165	0.620	0.05

3. 検討結果および考察

3.1 シリンダ内での CO₂ 分解条件の検討

(1) 当量比および吸気温度の条件

図 1 に、CO₂ 混合割合 5% の水素-空気当量比 0.5 における吸気温度 (T_{int}) 350K と 400K のシリンダ内圧力、温度および化学種濃度履歴を示す。吸気温度 350K (左図) では、燃焼が生じず、供給された化学種は殆ど反応しなかった。吸気温度 400K (右図) の結果を見ると、圧縮上死点付近で燃焼が生じており、シリンダ内圧力は最大で約 10MPa に達し、シリンダ内温度は最大で約 2500K に達した。化学種の濃度履歴を見ると、H₂ と O₂ が消費されて H₂O が生成されている。しかしながら、CO₂ は殆ど分解されず、CO は生成されないことが分かった。

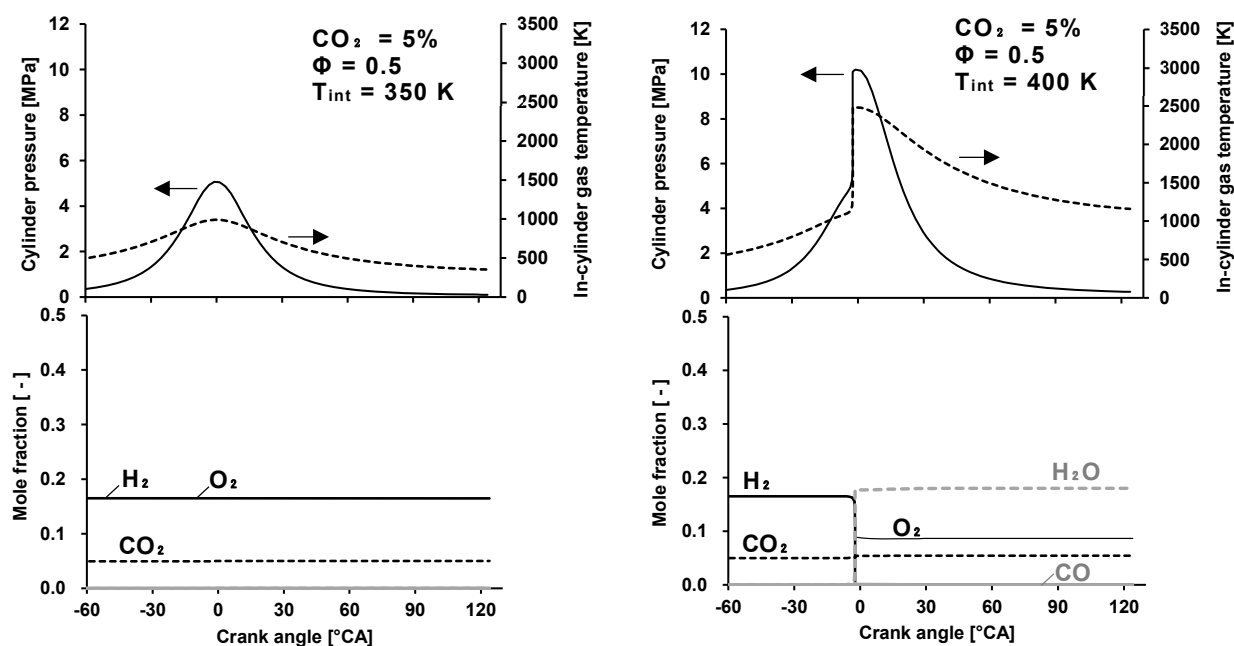


図 1 シリンダ内圧力、温度および化学種濃度履歴 (CO₂=5%、当量比=0.5)

次に、CO₂混合割合を 5%のまま、当量比を 2.0 に増加させた。図 2 に、その条件における吸気温度 350K と 400K のシリンダ内圧力、温度および化学種濃度履歴を示す。吸気温度 350K（左図）では、当量比 0.5 の結果と同じく、燃焼が生じず、供給された化学種は殆ど反応しなかった。一方、吸気温度 400K（右図）の結果を見ると、上死点付近での着火開始と共に CO₂ が減少して、CO が生成されることが確認された。その後、膨張行程中では、CO は僅かに減少すると共に、CO₂ が僅かに増加する傾向となった。最終的に、排気弁開時期（124 °CA）付近では、CO 濃度は 4.05% になった。

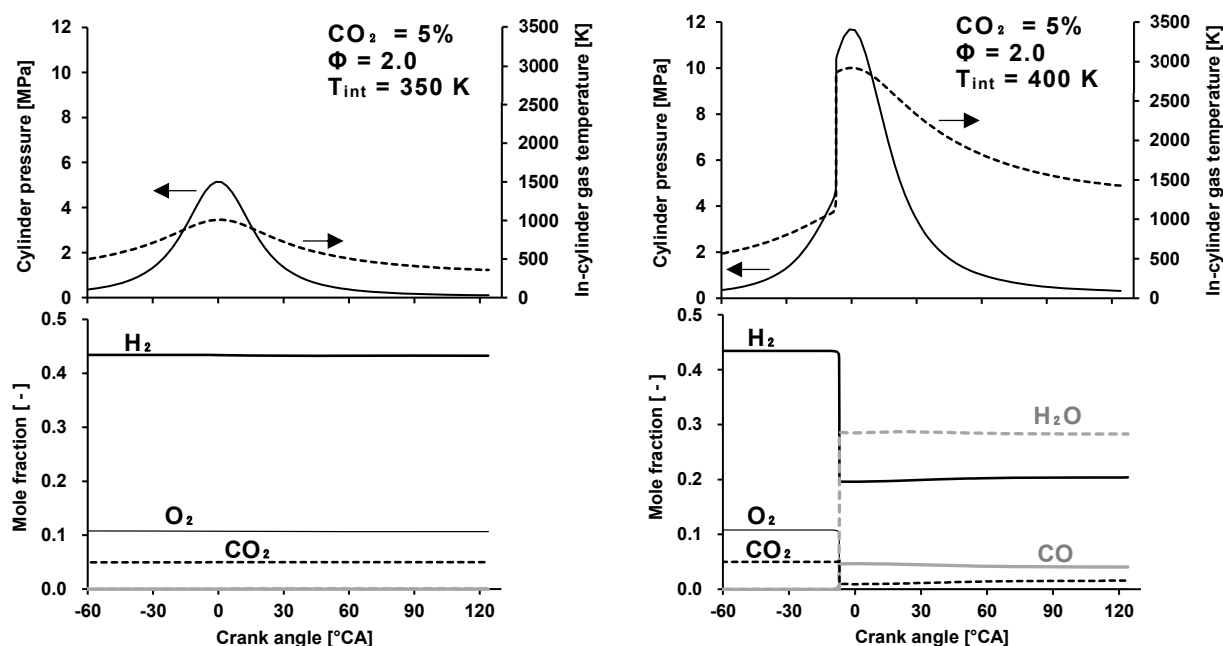


図 2 シリンダ内圧力、温度および化学種濃度履歴（CO₂=5%、当量比=2.0）

以上のことから、CO₂を水素-空気予混合エンジンに吸入させてシリンダ内で分解させるためには、本研究の範囲では、水素を（自己着火）燃焼させる必要があった。また、シリンダ内の水素と空気の当量比が 1 を超える必要があった。

(2) CO₂分解に寄与する反応

次に、CO₂が CO に還元された理由を検討するために、CHEMKIN-Pro の Reaction Path Analyzer を用いて CO 生成反応経路を調査した。その結果、CO の酸化反応である OH + CO = H + CO₂ の逆反応が、主要な反応と分かった。そこで、この反応の反応速度係数を調査した。図 3 に、OH + CO = H + CO₂ の正反応と逆反応の反応速度定数を温度に対して示す。低い温度域では、正反応の反応速度定数の方が逆反応に比べて大きい。温度が上昇するに従って両反応の反応速度定数は増加していくが、正反応よりも逆反応の増加傾向の方が強い。そのため、温度が 2000 K 以上（1/T = 0.0005 以下）になると、逆反応の反応速度定数の方が正反応よりも大きくなると分かった。

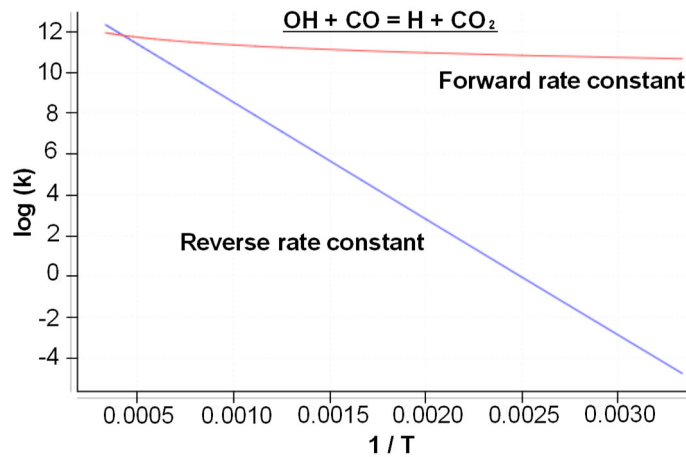


図3 $\text{OH} + \text{CO} = \text{H} + \text{CO}_2$ の反応速度係数

次に、 $\text{OH} + \text{CO} = \text{H} + \text{CO}_2$ の反応には、H ラジカルと OH ラジカルが関係していることから、 CO_2 混合割合 5%、当量比 2.0 および吸気温度 400K の条件における着火時期付近の両ラジカルの濃度履歴を調査した。その結果を図 4 に示す。着火と同時に H ラジカルおよび OH ラジカルが生成されているが、H ラジカルの方が多いたことが分かる。また、両ラジカル共に、膨張行程中の 30 ～ 50 °CA 付近で殆ど消費されている。

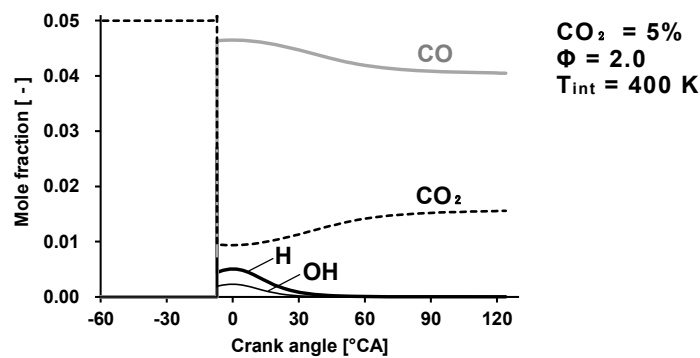


図4 H および OH ラジカルの濃度履歴 ($\text{CO}_2=5\%$ 、当量比=2.0、吸気温度=400K)

以上の検討から、水素の燃焼によって CO が生成した理由は、 $\text{OH} + \text{CO} = \text{H} + \text{CO}_2$ の逆反応が優勢となる、シリンダ内温度が 2000K を大きく超えたことと、水素の燃焼に起因した H ラジカルが OH ラジカルを上回る量で生成されたためと考えられる。

また、膨張行程期間中に CO が緩やかに減少して CO_2 が増加してしまう理由は、シリンダ内温度の低下で $\text{OH} + \text{CO} = \text{H} + \text{CO}_2$ の正反応が優勢になることや、CO を酸化させる他の素反応に因るものと考えられる。なお、膨張行程に入ると OH ラジカルの生成量が低下していくため、シリンダ内温度の低下と相まって、膨張行程の中盤以降は CO および CO_2 濃度の変化が小さくなると考えられる。

3.2 CO 収率向上の検討

(1) 温度上昇の影響

次に、 $\text{OH} + \text{CO} = \text{H} + \text{CO}_2$ の逆反応を促進させてCO生成量を増加させるために、吸気温度を500Kに上昇させた条件を検討した。その時のシリンダ内圧力、温度および化学種濃度履歴を図5に示す。圧縮上死点付近におけるHラジカルおよびOHラジカルの濃度（右下図）が、吸気温度400Kの結果と比べて増加した。これにより、圧縮上死点付近でのCO生成量は増加した。しかしながら、その後、CO濃度は低下し、排気バルブ開時期（124°CA）付近では、4.1%程度になった。即ち、吸気温度400Kの結果（4.05%）との大きな差は見られず、本研究の範囲では、吸気温度上昇の効果は小さいことが分かった。

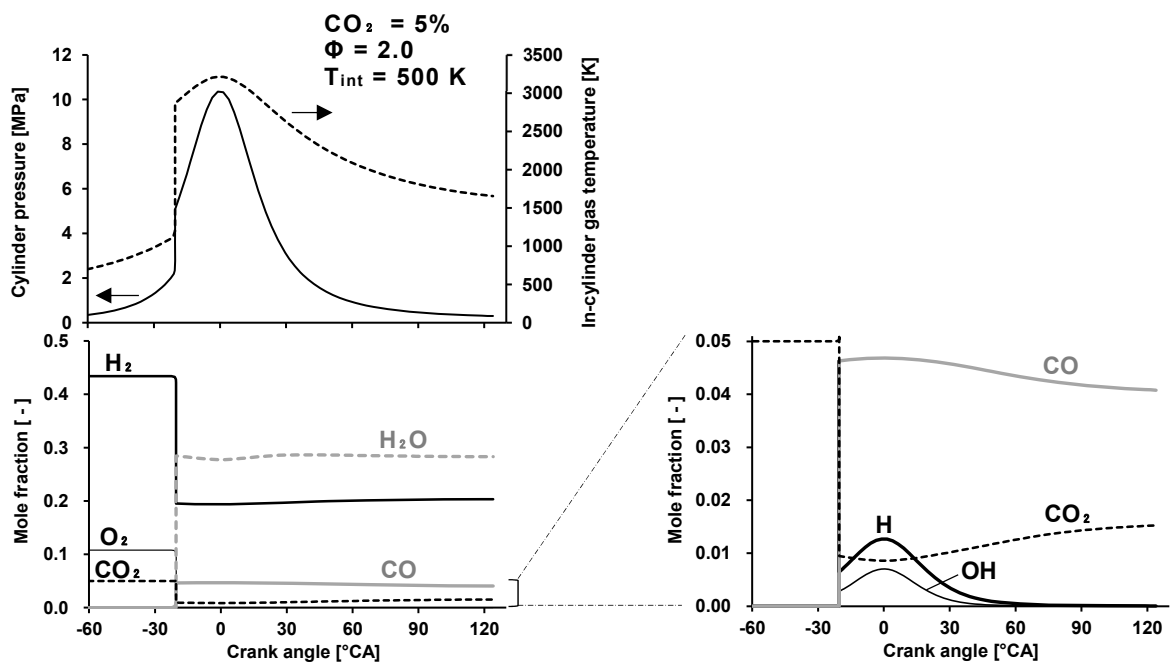


図5 シリンダ内圧力、温度および化学種濃度履歴
($\text{CO}_2=5\%$ 、当量比=2.0、吸気温度=500K)

(2) CO_2 混合割合増加の影響

次に、 $\text{OH} + \text{CO} = \text{H} + \text{CO}_2$ の逆反応を促進するには高い CO_2 濃度が必要になることから、吸気温度500Kおよび当量比2.0のまま CO_2 混合割合を25%に増加させて、CO生成量の増加を試みた。図6に、その条件でのシリンダ内圧力、温度および化学種濃度履歴を示す。 CO_2 5%混合時に比べて、着火時期が遅角すると共に、シリンダ内最高温度は2400K程度まで低下した。これは、 CO_2 混合割合が増加したことで、作動ガスの比熱が増加したことと、水素と空気の混合気量が減少したことが原因と考えられる。燃焼開始と同時にCOが生成された。 CO_2 混合割合5%時に比べると分解されない CO_2 の割合が増加したが、COの生成濃度も増加することが分かった。排気弁開時期付近では、CO濃度は11.8%になり、 CO_2 混合割合5%時の濃度の2.9倍に増加した。

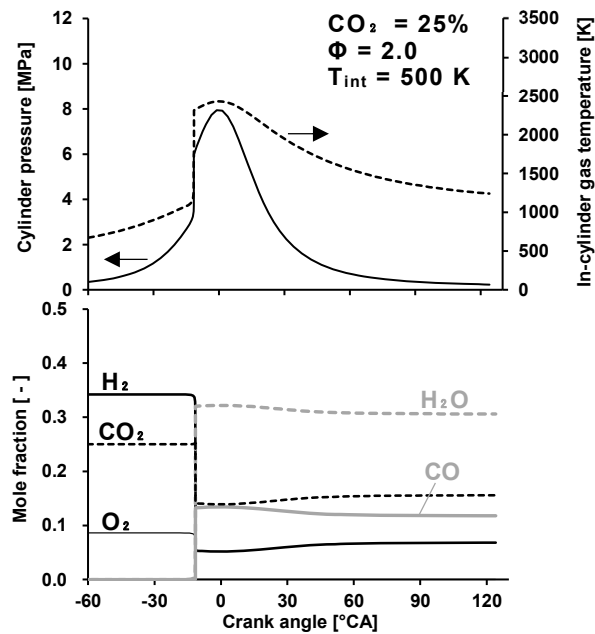


図 6 シリンダ内圧力、温度及び化学種濃度履歴 ($\text{CO}_2=25\%$ 、当量比=2.0、吸気温度=500K)

次に、更なる CO 生成量の増加を狙って、吸気温度 500K および当量比 2.0 の条件のまま、 CO_2 混合割合を 50%に増加させた。その条件におけるシリンダ内圧力、温度および化学種濃度履歴を、図 7 に示す。着火時期が膨張行程まで遅角し、最大シリンダ内温度が約 1700K となり、 CO_2 混合割合 25%に比べて大幅に低下した。これは、 CO_2 混合割合 25%に比べて、更に、作動ガスの比熱が増加したことと、水素-空気の混合気量が低下したためである。 CO は生成されたが、排気弁開時期付近で 9.86%となり、 CO_2 混合割合 25%に比べて 1.9 ポイント減少した。これは、最大シリンダ内温度が低下したことが主因として挙げられる。

このことから、高過ぎる CO_2 の混合割合は、 CO 生成量を低下させると言える。即ち、高い CO 収率を得るための最適な CO_2 混合割合が存在すると考えられる。

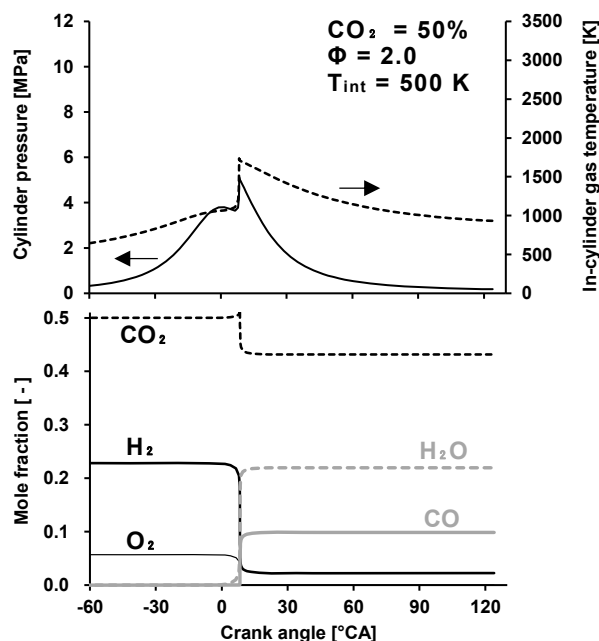


図 7 シリンダ内圧力、温度及び化学種濃度履歴 ($\text{CO}_2=50\%$ 、当量比=2.0、吸気温度=500K)

4. まとめ

本研究では、水素-空気予混合気に CO_2 を混合させてエンジンのシリンダ内で CO_2 を分解させる手法について、HCCI エンジンの化学反応シミュレーションを用いて検討した。その結果、以下のことが分かった。

- 1) CO_2 を水素-空気予混合気に共存させてエンジンのシリンダ内で分解させるためには、本研究の範囲では、水素を（自己着火）燃焼させる必要があった。また、シリンダ内の水素と空気の当量比が 1 を超える必要があった。
- 2) 水素エンジン内で CO_2 が CO へ還元されたのは、主に、 $\text{OH} + \text{CO} = \text{H} + \text{CO}_2$ の逆反応に因るものであった。また、この逆反応の反応速度定数は、2000K 付近以上で正反応の反応速度定数を上回った。従って、水素燃焼により生じた H ラジカルとシリンダ内に予混合された CO_2 が、燃焼熱で 2000 K を超える雰囲気中で共存する時に、 CO の生成が促進されることが考えられる。
- 3) CO_2 の混合割合を増加し過ぎると、作動ガスの比熱増加と水素-空気混合気量の減少により、着火時期の遅角と共に最高燃焼温度の低下を招くため、 CO 生成量が低下する。従って、高い CO 収率を得るための最適な CO_2 混合割合が存在すると考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、（公財）天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) 小河脩平、矢部智宏、関根泰：メタン・二酸化炭素・水素のための触媒、化学と教育、Vol. 40、 No. 2、 pp. 68 – 71、2018
- 2) 松浦友哉、横田俊人、山本和弘、内燃機関を模擬したメタネーション反応器の提案、第 34 回内燃機関シンポジウム、No. 20234678、2023
- 3) Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, and Zhiwei Qin: GRI-Mech3.0, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ [accessed August 2024]