

機関番号：24201  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2009 年度～2010 年度  
 課題番号：21760161  
 研究課題名(和文) 超希薄触媒燃焼と熱電発電を活用した低質ガス燃料からの熱・電気エネルギー抽出  
 研究課題名(英文) Generation of heat and power from low grade gas fuels based on the catalytic combustor combined with the thermo electric module  
 研究代表者 河崎 澄 (KAWASAKI KIYOSHI)  
 滋賀県立大学・工学部・准教授  
 研究者番号：90346099

## 研究成果の概要(和文)：

家畜糞尿や汚泥のメタン発酵によって得られるバイオガスを、貴金属触媒上で高効率希薄燃焼させる条件を、基礎燃焼実験によって明らかにした。その上で、触媒燃焼器と熱電変換素子を組み合わせた熱電併給システムを提案・試作し、そのシステム性能を明らかにした。

## 研究成果の概要(英文)：

The author experimentally found the condition for obtaining the high combustion efficiency on a catalytic combustor using lean bio gas mixture which is produced from excreta of animal or sludge through methane fermentation. Furthermore, the author proposed the system for generating heat and power from bio gas based on catalytic combustor combined with thermo electric module. The performance of a trial vessel was experimentally investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：エネルギー利用，コージェネレーション，触媒燃焼，熱電発電

## 1. 研究開始当初の背景

化石燃料資源への依存度低減と、CO<sub>2</sub> 排出削減が喫緊の課題とされており、酪農や産業分野においても種々のバイオマス資源のエネルギー利用が進められている。そのひとつとして、食品工場や下水処理施設の汚泥、家畜糞尿をメタン発酵させてバイオガス(メタン-二酸化炭素の混合ガス)を製造し、火花点火式機関を動力源とする熱電併給システムに使用され始めている。

この種の内燃機関では、窒素酸化物 NO<sub>x</sub> の排出量を低減するために、理論混合比よりも

空気を過剰にして火炎温度を低下させる希薄燃焼方式を採用する場合が多い。しかし、火炎伝播を伴う火花点火式機関では、空気過剰率を過度に高めると不完全燃焼が生じ、出力不安定と未燃焼ガス排出の増加を招く。このため、希薄燃焼による NO<sub>x</sub> 低減幅は限定的である。とりわけ、バイオガスのように燃料中に 40 vol%以上の不燃成分が含まれ、発熱量および燃焼性が低い場合には、安定な希薄燃焼の実現はより困難となる。

一方、超希薄燃焼が可能で NO<sub>x</sub> 排出量が少ない燃焼方式として、燃焼を貴金属触媒上で

行わせる触媒燃焼がある。一般的な化石燃料に触媒燃焼を用いると、火炎伝播限界を超える希薄条件でも反応が継続し、**NOx** 排出量がほぼゼロに近い燃焼が実現できることが国内外の研究者によって報告されている。このため、触媒燃焼はガスタービン燃焼器やボイラー燃焼器の **NOx** 低減策として期待が高まっている。

これまでに純メタンを用いて行われた触媒燃焼に関する研究によると、空気過剰率が **2** を超えるような希薄条件でも安定な燃焼が継続することが明らかとなっている。このような希薄条件のもとでは、仮に燃料中に **40vol%** を超える不燃ガスが含まれたとしても、混合気全体で見ると空気由来の窒素の量に比べて、燃料由来の不燃ガスの量はわずかである。このことは、**CO<sub>2</sub>** を **40vol%** 以上含むような反応性に乏しいバイオガスでも、触媒上では超希薄低温燃焼が可能であることを示唆している。そこで、バイオガスを触媒上で燃焼させることにより、**1000K** 程度の燃焼ガスを生じさせ、蒸気や温風発生に利用するとともに、熱の一部を後述する熱電変換に使用する新しい低 **NOx** 熱電併給システムを創出することを着想した。

## 2. 研究の目的

超希薄触媒燃焼と合理的に組み合わせることのできる発電方法として、ゼーベック効果を利用した熱電変換がある。1990年代後半以降、熱電変換素子の技術革新はめざましく、発電効率、出力密度、耐熱性に優れた素子が開発されている。最近では約 **1000K** の耐熱温度を有する素子が実用化段階に入っている。この耐熱温度は超希薄触媒燃焼温度と同等レベルにあるため、熱電変換素子と触媒燃焼器を組み合わせれば、不燃ガスを多く含むバイオガスから合理的かつクリーンに熱および電気を得ることができると考えた。

本研究課題の目的は、熱電素子および燃焼触媒という2つの要素技術を合理的に組み合わせたバイオガスからのエネルギー抽出システムの提案と、その実現可能性を示すことである。すなわち、主として下記の**2**項目を明らかにする。

### (1) バイオガスの希薄触媒燃焼特性の把握

バイオガスのように不燃性ガスを多く含む燃料の触媒燃焼特性を明らかにする。すなわち、純メタンに対して利用実績のあるハニカム型燃焼触媒を利用して、実験室スケールの小型触媒燃焼器を作成し、燃料中の不活性ガス濃度、空気過剰率などの流入条件が、燃焼ガスの温度・組成および燃焼効率に及ぼす影響を調べる。これにより、安定した低 **NOx** 燃焼を維持することのできる燃焼条件を明らかにする。

### (2) 希薄触媒燃焼と熱電変換を組み合わせた熱電併給システムの試作と有効性確認

初年度に明らかとなるバイオガスの触媒燃焼特性を基礎として、触媒燃焼器と熱電素子を組み合わせ、実験室スケールの熱電併給装置の設計・試作する。さらに、燃焼・発電実験を行い、熱電供給比率、総合エネルギー効率等の性能を評価する。これにより、本システムが低質バイオガスの高効率利用に有効であることを示す。

## 3. 研究の方法

### (1) 触媒燃焼実験の方法

本研究ではバイオガスを模擬した燃料として、メタン **CH<sub>4</sub>** と二酸化炭素 **CO<sub>2</sub>** の混合気体を使用する。2009年度に製作した実験装置の概略を図1に示す。**CH<sub>4</sub>**、**CO<sub>2</sub>** および空気を混合し、チューブ炉（光洋サーモシステム製 **KTF045N**）で加熱を行い、温度が上昇した予混合気をメタルハニカム触媒（田中貴金属工業製、φ**29.5mm** × **L50.0mm**、Pd 担持量 **4.0g/L**）に通して燃焼させた。各気体の流量はマスフローコントローラー（フジキン製 **FCST** シリーズ）によって調整した。本実験では空気、**CH<sub>4</sub>**、**CO<sub>2</sub>** の合計流量は **10 l/min**（空間速度 **292mi n<sup>-1</sup>**）で一定とした。このとき、触媒の前後に取り付けた熱電対で燃焼器入口温度と出口温度を測定した。また、排気の一部をサンプリングバッグに捕集し、**TCD** 検出器を備えたガスクロマトグラフ（島津 **GC-14B**）で成分分析を行い、これにより得られた排気中の **CO** および **CH<sub>4</sub>** 濃度から燃焼効率を算出した。

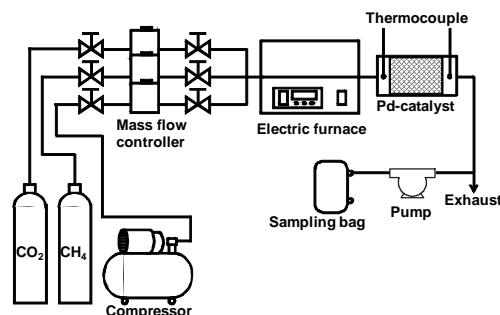


図1 触媒燃焼実験装置の概略

### (2) 希薄触媒燃焼による熱電併給装置

2010年度には、(1)で示した触媒器の後段に、熱電変換素子を追加することにより、熱電併給装置を試作した。熱電変換素子(最高出力**5W**、高温側最高温度**200°C**)は、ヒートシンク(**ALPHA**製 **UB40-20B**)にサーマルジョイントを用いて貼り付けられ、ヒートシンクが矩形ダクトの上下面を構成する構造とした(図3)。熱電素子の低温側は水を流すことによって冷却した。熱電素子による発電電力は、ソースメジャーユニット(横河電機 **GS610**)を用いて測定した。

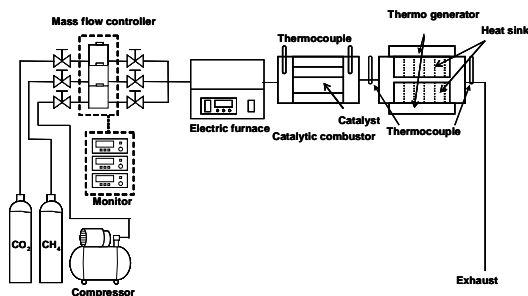


図 2 触媒燃焼を用いた熱電供給装置

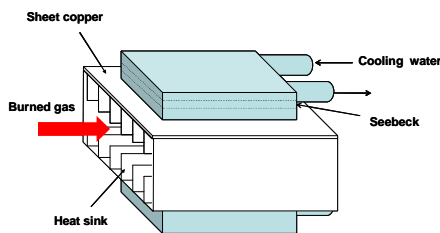


図 3 発電ユニットの構成

表 1 熱電変換素子の概要

Size	60×60×21
Element	TEP-1264
Maximum temp.	200 °C
Maximum power	5 W

#### 4. 研究成果

##### (1) バイオガスの触媒燃焼特性

まず、供試触媒上におけるバイオガスの希薄燃焼特性を調べた。図 4 は、 $\text{CO}_2 = 50\text{vol}\%$  の模擬バイオガスおよび純メタン燃料を用いて、触媒入口温度を変化させた場合の、排気中の未燃メタン濃度および燃焼効率の変化を示す。空気過剰率  $\lambda$  は、 $\lambda = 5$  とした。

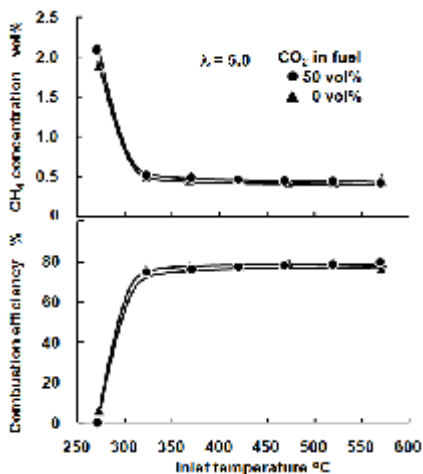


図 4 燃焼効率に及ぼすバイオガス中の二酸化炭素濃度の影響

なお、排気中の  $\text{CO}$  濃度はガスクロマトグラフの検出限界以下であったため、燃焼効率は排気中の未燃  $\text{CH}_4$  濃度から求めた。図より、供試触媒は、入口温度が約  $320^\circ\text{C}$  を超えると活性化され、燃焼効率が約  $80\%$  になることが分かる。ただし、 $320^\circ\text{C}$  以上に触媒入口温度を高めても、燃焼効率はほとんど変化しない。一方、 $\text{CO}_2 = 0\text{vol}\%$  と  $50\text{vol}\%$  の場合を比較しても、燃焼効率にほとんど差がないことが分かる。これは、 $\lambda = 5$  のような希薄燃焼条件では、燃料中の  $\text{CO}_2$  濃度が  $50\text{vol}\%$  であっても、予混合気全体での  $\text{CO}_2$  濃度は  $2\text{vol}\%$  以下となるため、 $\text{CO}_2$  混入による  $\text{O}_2$ 、 $\text{CH}_4$  濃度の低下、および比熱の増加は非常に小さいためである。

以上の結果より、触媒燃焼器を用いれば、工業用メタンと同等の燃焼効率で、低カロリーバイオガスの希薄燃焼が可能であることが示された。

##### (2) 排気再循環を用いた自立燃焼システムの検討

###### ① エンタルピーバランスに基づく触媒入口温度の予測

前節の実験結果から、触媒を活性化するためには、触媒入口において予混合気温度を約  $320^\circ\text{C}$  以上にする必要があることが明らかとなった。本節では、排気の一部を高温のまま吸気に再循環することにより、触媒入口温度を上昇させ、燃焼を自立的に維持するための条件を計算によって求める。さらに、得られた計算結果をもとに排気再循環を模擬した燃焼実験を行い、本手法の実現可能性を調べる。

図 5 に、排気再循環時のエンタルピーバランスを示す。ここでは、予混合気の状態を①、予混合気と再循環ガスが混合した状態を②、排気の状態を③とする。このとき、排気の再循環率を  $r_R$ 、状態①～③におけるモルエンタルピーと温度をそれぞれ  $H_i$ 、 $T_i$  ( $i = 1 \sim 3$ ) とすると、以下のエンタルピー保存の関係式が成り立つ。

$$H_2(T_2, r_R) = (1 - r_R)H_1(T_1, r_R) + r_R H_3(T_3, r_R) \quad (1)$$

$$H_3(T_3, r_R) = H_2(T_2, r_R) - H_{\text{loss}} \quad (2)$$

ただし、 $H_{\text{loss}}$  は予混合気  $1\text{mol}$  あたりの熱損失である。ここで、 $T_1$  を室温とし、空気過剰率  $\lambda$  と再循環率  $r_R$  によって定まるガス組成のもとで、上記のエンタルピー保存式を解くことにより、触媒入口温度  $T_2$  および出口  $T_3$  を求めることができる。本計算は低温燃焼を対象としており、状態間での比熱の変化は小さいため、ここでは簡単のために定圧比熱は温度によらず一定として計算を行った。また、排気組成は完全燃焼を仮定して求めた。

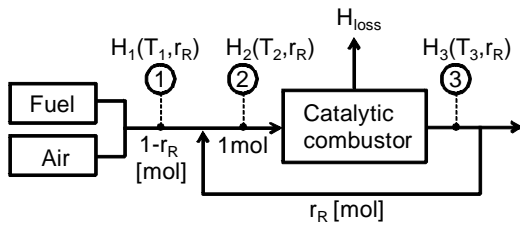


図 5 排気再循環を適用した燃焼システムの計算モデル

図 6 は、再循環率  $r_R$  と触媒入口温度  $T_2$  および出口温度  $T_3$  の関係を示す。図中の  $r_{loss}$  は、予混合気 1mol あたりの燃焼熱に対する熱損失  $H_{loss}$  の割合を示す。ここでは、燃料ガス中の  $CO_2$  濃度を 50vol% とした。また、触媒入口での  $CH_4$  濃度を 2vol% で一定とすることで、混合気 1mol あたりの燃焼熱を一定とした。この条件のもとでは、 $r_R = 0$  のとき  $\lambda = 5$  となる。図より、再循環率を高めて高温の排気を新気と混合することにより、触媒入口温度が上昇することがわかる。このとき排気温度も上昇しており、それが触媒入口温度の上昇に再帰的に寄与することがわかる。

図 2 で示したように、触媒を活性化させるためには、 $T_2$  を  $320^\circ C$  以上にする必要があるが、これを満たすために必要な再循環率  $r_R$  を図 6 から概算することができる。例えば、 $T_2 = 350^\circ C$  とするためには、 $r_R > 0.4$  とする必要があることがわかる。

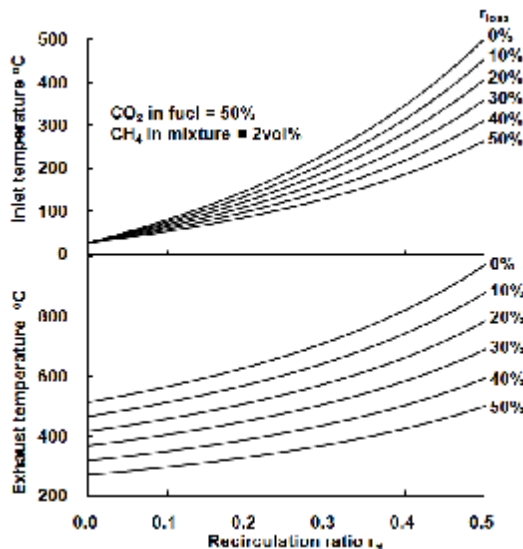


図 6 燃焼器入口および出口温度と排気再循環率の関係

### ②排気再循環が燃焼効率に及ぼす影響

以上の計算結果より、燃焼を自立的に維持するのに必要な触媒入口温度を、排気再循環によって得るための条件が明らかとなった。ただし、排気再循環を行うと、触媒入口での酸素濃度が低下するため、触媒入口温度が確

保されても、再循環させない場合に比べて、燃焼効率が低下する可能性がある。そこで、燃焼維持に必要な排気再循環率を適用した場合の燃焼効率を調べる実験を行った。ただし、実際には再循環は行わず、図 1 の装置において触媒入口での  $CO_2$  濃度を高めることによって再循環を模擬した。

ここでは、前述の計算と同様に、燃料ガス中の  $CO_2$  濃度を 50vol%、触媒入口での  $CH_4$  濃度を 2vol% とした場合の、 $r_R = 0$  および 0.45 に相当する実験を行った。表 1 は、本条件での触媒入口におけるガス組成と空気過剰率を示す。なお、再循環による混合気中の  $H_2O$  の増加分は  $CO_2$  で代替した。

図 7 は、表 2 に示したガス組成もとでの、触媒入口温度と燃焼効率の関係を示す。図より、 $r_R = 0.45$  の再循環を適用しても、触媒入口温度と燃焼効率の関係は、 $r_R = 0$  の場合とほぼ同じであり、触媒入口温度が約  $320^\circ C$  以上であれば燃焼効率は約 80% で一定となることがわかる。これは、空気過剰率が 5 程度の希薄燃焼では、排気中の酸素濃度が比較的高いため、再循環を行っても触媒入口での酸素濃度低下量が小さいためと考えられる。以上の結果より、排気再循環によって、触媒入口温度を触媒活性に必要な温度に高めることができれば、再循環を適用しない場合と同等の燃焼効率を維持したまま、希薄燃焼を継続できることが明らかとなった。

表 2 排気再循環を模擬した燃焼条件

Recirculation ratio $r_R$		0	0.45
Gas composition vol%	$O_2$	20.0	18.8
	$N_2$	75.2	70.9
	$CH_4$	2.0	2.0
	$CO_2$	2.0	8.3
Excess air ratio $\lambda$		5.0	4.7

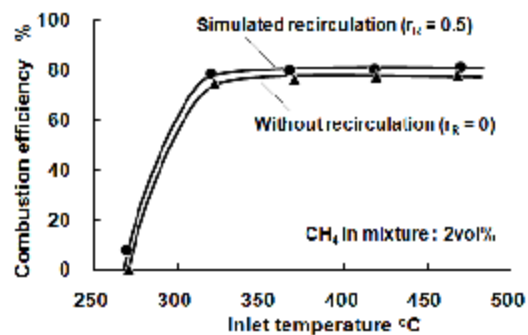


図 7 排気再循環を模擬した条件での燃焼効率と温度の関係

### (3) 希薄触媒燃焼による熱電併給システムの性能評価

最後に、燃焼器の後段に熱電変換ユニットを取り付けた熱電併給システム (図 2) の性能を評価した。燃焼条件は前節と同様に、燃



焼器入口温度を 400°C 一定，空間速度を 292min<sup>-1</sup> 一定，メタン-CO2 比を 1:1 とした。その上で，空気過剰率λを 3.3 から 10.3 の間で変化させた。

図 8 は，様々な熱電素子冷却水温度 TL のもとでの，空気過剰率と発電電力の関係を示す。空気過剰率が高いほど燃焼ガス温度は下がるために，発電電力は低下する。冷却水温度が低いほど，熱電素子の温接点と冷接点の温度差が大きくなるため，発電電力は増加する。

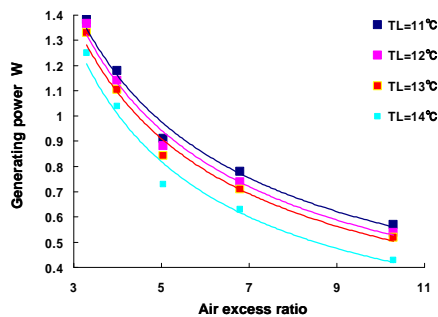


図 8 空気過剰率と発電電力の関係

つぎに，図 9 のようなエネルギーバランスの計算モデルに基づいて，熱電併給システムの性能を評価した。予混合ガスの状態を①，予混合ガスの燃焼器直後の状態を②，熱交換機出口の状態を③とする。なお，状態①，②，③での温度をそれぞれ  $T_1$ ， $T_2$ ， $T_3$  とし，各状態のガスが持つエンタルピーを  $H_1$ ， $H_2$ ， $H_3$  とする。 $H_{l,c}$  は触媒燃焼器から大気への熱損失， $Q_w$  は冷却水への熱移動， $H_{l,g}$  は熱交換器から大気への熱損失， $E_g$  は熱電発電電力とする。

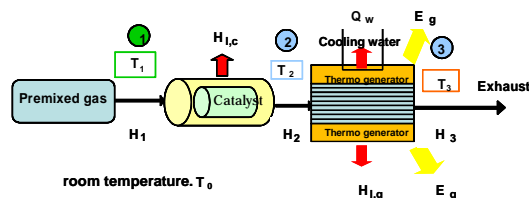


図 9 計算モデル

このとき，各値の間には以下の関係が成り立つ。

$$H_1 = LHV_{CH_4} \times \lambda_{CH_4} + \lambda c_p (T_1 - T_0) \quad (3)$$

$$H_2 = \lambda c_p (T_2 - T_0) \quad (4)$$

$$H_3 = \lambda c_p (T_3 - T_0) \quad (5)$$

$$H_{l,c} = H_1 - H_2 \quad (6)$$

$$Q_w = \lambda_w c_w \Delta T_w \quad (7)$$

$$H_{l,g} = H_2 - (H_3 + Q_w + E_g) \quad (8)$$

ただし， $\lambda$  は燃焼器のモル流量， $c_p$  は定圧モル比熱， $T_0$  は室温， $c_w$  は水の比熱， $\lambda_w$  は冷却水の質量流量， $\Delta T_w$  は冷却水入口温度と出口温度の差である。

実験結果を基に，式(3)～(8)に従って求めたシステム全体のエネルギーバランスを図 10 に示す。本研究はミニスケールの実験であり，触媒燃焼器および熱交換器の S/V 値が大きいために，両者における熱損失が大きく全体の 7 割を占めることがわかる。これらの熱損失を差し引いた，残りの電気・熱出力の合計は，空気過剰率の上昇とともに低下することがわかる。これは主に冷却水からの熱回収量が低下したためである。

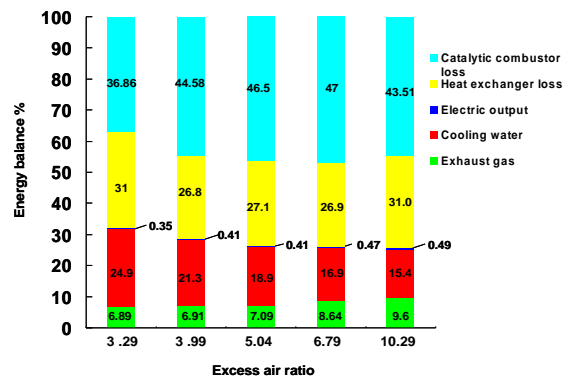


図 10 エネルギーバランス

さらに，本実験で試作した熱電変換ユニットでは，熱電素子の温接点の温度を 80°C 程度までしか上昇させることができなかったため，出力に占める電気出力の割合が 1% 程度に留まった。しかし，触媒燃焼器の出口温度 ( $T_2$ ) は 400°C～500°C であることから，熱交換器形状を再検討し，とくに側壁からの熱損失を低減することによって，電気出力を向上できると考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 1 件)

河崎澄，熊澤直人，山根浩二，低カロリーバイオガスの希薄触媒燃焼特性，第 48 回燃焼シンポジウム講演論文集 P374-375，2010 年 12 月，福岡

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

河崎 澄 (KAWASAKI KIYOSHI)

滋賀県立大学工学部・准教授

研究者番号：90346099