Paper

Cycle Analysis of a Methanation System with an SOEC Using Co-electrolysis

水澤 竜也*1、荒木 拓人*2、森 昌史*3、山口 十志明*4、藤代 芳伸*4

Tatsuya Mizusawa^{*1}, Takuto Araki^{*2}, Masashi Mori^{*3}, Toshiaki Yamaguchi^{*4}, Yoshinobu Fujishiro^{*4}

*1横浜国立大学大学院工学府、*2横浜国立大学大学院工学研究院 システムの創生部門

*3電力中央研究所 材料科学研究所、*4産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門

*¹Department of Systems Integration, Graduate School of Mechanical Engineering, Yokohama National University *²Devision of Systems Research, Faculty of Engineering, Yokohama National University

^{* 3}Materials Science Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry

*⁴Advanced Manufacturing Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

概要:固体酸化物形電気分解セル(SOEC: Solid Oxide Electrolysis Cell)は、500 °C以上の高温下で二酸化炭素と水 蒸気を同時に電気分解(共電解)し、水素と一酸化炭素に変換することができる。本研究ではこのSOEC共電解を利用し、 二酸化炭素と水から電気化学的にメタンを製造するシステムを考え、定常サイクル計算によるエネルギー効率の試算 を行った。本システムでは生成ガスと原料ガスの熱交換に加え、過電圧発熱を電気分解に必要な熱源として利用する ことでエネルギー効率の向上を目指した。電解は熱の出入りがないサーモニュートラル電圧で行なうことを想定した。 定常サイクル計算は熱・物質収支と化学平衡を基にして行い、エネルギー効率は87.0%(HHV 基準)、二酸化炭素か らメタンへの転換率は89.9%となった。

Abstract: At high temperatures $\geq 500 \,^{\circ}\text{C}$, Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs) can convert carbon dioxide and steam into CO and H₂ simultaneously and electrochemically. Using this electrolysis of CO₂ and H₂O, namely coelectrolysis, we proposed the methanation system with the SOEC-type co-electrolyzer and calculated the energy efficiency by a cycle analysis. The thermoneutral voltage of electrolysis cell was supposed. In this system, the heat due to overpotential was recycled as the heat source of endothermic reaction, co-electrolysis, in order to increase energy efficiency. Cycle analysis was based on heat-mass balance and chemical equilibrium. As a result, the energy efficiency was 87.0% (HHV) and the conversion ratio of carbon dioxide to methane was 89.9%.

Key Words: Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs), Co-electrolysis, Methanation system, Cycle analysis

1.緒言

近年、環境負荷軽減の目的で太陽光発電や風力発電など 自然エネルギーの大量導入の促進が進められている。しか し、これらの発電方法は天候により発電量が変化する特性 を持ち、電力系統に直接導入する場合、供給電力の電圧や 周波数に悪影響を及ぼすことが指摘されている。その為、 余剰電力を一旦貯蔵する装置が必要である。

リチウムイオン電池は自己放電率も低く、電力の長期保 存性にも優れることから、有望な電力貯蔵装置と考えられ るが、貯蔵電力量に対応する分の電極材料が必要である為、 大容量化に課題がある。一方で効率は低下するものの、電 気分解を用いて変換した化学物質としてエネルギーを貯蔵 する方法では、タンクによる貯蔵が可能であることから大 容量化と長時間の貯蔵が比較的容易である。

この化学物質として水素を用いる研究は既に行なわれて おり、水や高温水蒸気を電気分解し、水素として貯蔵する 方法が報告されている¹⁾。高温水蒸気電解を利用した水素 製造システムに関しては、エネルギー効率の試算が幾つ か報告されており^{2).3)}、定格運転で95%以上の高い効率 が示されている。しかし、現状では水素を貯蔵する為のイ ンフラが十分整っているとは言えず、その整備の為に多額 の費用が必要となることから現実性に乏しいとの意見もあ る。その点でメタンは既存インフラを利用可能であり、大 容量の貯蔵も容易である。そこで本報告では、メタンを余 剰電力のエネルギーキャリアとして想定し、電気分解を利 用したメタン製造システムに関するエネルギー効率計算を 行った。

揭論文 Paper

本システムでは電気分解槽に固体酸化物形電気分解セル (SOEC: Solid Oxide Electrolysis Cell)の使用を想定した。 SOEC は水蒸気と二酸化炭素を同時に電解(共電解)し、水 素と一酸化炭素に変換できることが報告されており^{4)~6)}、 メタン製造に必要な原料ガスを一度に生成することがで きる。共電解を利用したメタン生成に関しては、円筒型 SOEC 内部で電解反応とメタン合成反応を同時に進行可能 なセル開発が報告されている⁷⁾。

また水素と一酸化炭素は、アルコールや分子量の大きな

アルカンなどの化学製品の原料や液体燃料生成への応用も 期待されている。液体燃料としての炭化水素生成システム に関しては、熱力学計算の結果が報告され、製造費用につ いて議論されている^{8)~10)}。

2.メタン製造システムの提案と計 算手法

メタン製造システムのモデルを図1に示す。システム計 算は、各要素(供給ガス)ごとに熱・物質収支に基づいた 熱力学計算と化学平衡計算を行った。平衡反応はすべて平 衡に達するものと仮定した。

2.1 システム効率

システム効率は高位発熱量 (HHV: High Heat Value) 基準で式 (1) より計算した。



図1 共電解を利用したSOEC型メタン製造システムと計算結果

Fig. 1 A methanation system with an SOEC using co-electrolysis and a result of cycle analysis.

$$\eta = \frac{-\sum_{i} \dot{m}_{i} \Delta H_{r_{st}}}{L_{supply}} \tag{1}$$

 η はシステムのエネルギー効率、 ΔH_{rst} は貯蔵ガスと酸素との燃焼熱 [J/mol]、 \dot{m} は時間当たりの生成ガスの貯蔵量 [mol/sec]、 L_{supply} は全供給電力 [W]を表す。添え字iは化学種を表す。

2.2 メタン製造システム

メタン製造システムは大きく分けて①水素と一酸化炭素 の混合ガスを製造する共電解槽と、②メタン製造を行う触 媒反応炉で構成されている。本システムでは電解反応に伴 う過電圧やメタン生成反応に伴う発熱を利用して、共電解 槽と触媒反応炉の温度が保たれる設計となっている。効率 をより高める為、燃料予熱に関しては高温の排熱やメタン 生成の反応熱を利用するシステムを採用した。熱損失は各 要素の断熱領域の寸法や断熱材の種類・厚さなどに依存す るが、現段階では詳細な寸法を得ることは難しい。その為、 本報告では理想的な断熱が行われ、熱損失は無いと仮定し た。システムの構成要素をa)~f)に示す。また計算条件 は温度に関するものを表1に、温度以外に関するものを表 2にまとめた。

表1 メタン製造システムの各要素における温度条件 Table 1 Calculation conditions of temperatures in the metha-

nation system.

•	
Locations	Temperature [°C]
Supplied gases	25
Co-electrolyzer	800
Methanation reactor	400
Stored gas temperature	25
Outlet of drain 1	35
Inlet of drain 2	110
Outlet of drain 2	35
Outlet of chiller	5

表2 メタン製造システムの温度以外の計算条件

Table 2	Calculation	conditions	of	other	parameters	in	the
	methanation	system.					

Parameters	Values	Units
Temperature efficiency	90	[%]
Gas recirculation ratio	5	[%]
Supplied gas utilization	80	[%]
Supplied CO ₂ flow rate	1.0	[mol/sec]
Supplied H ₂ O flow rate	4.0	[mol/sec]
Coefficient of power	1.0	[—]

a) SOEC 型共電解槽

共電解槽における反応は、水蒸気と二酸化炭素の電解反応である式(2)、式(3)と水性シフト反応の式(4)が起こると想定した。共電解槽のカソード側出口ガスは水素・二酸化炭素・一酸化炭素・水蒸気の混合ガス、アノード側出口ガスは酸素となる。

$$H_2 O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2 \tag{2}$$

$$\mathrm{CO}_2 \to \mathrm{CO} + \frac{1}{2} \mathrm{O}_2 \tag{3}$$

 $CO + H_2 O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \tag{4}$

水蒸気と二酸化炭素の電解割合については、測定が難し く未だ詳細な報告は無い。この理由は、SOEC 電極材料と して用いられることの多い Ni が触媒にもなり、式(2)と 式(3)の反応に加え、式(4)の反応も同時に進行する為、 電解で得られた CO が水性シフト反応により再度 CO₂に 酸化するからである。しかし本計算においては水性シフト 反応が共電解槽内部で平衡まで達すると仮定しており、こ の場合は共電解槽出口のガス組成は入口のガス組成、電解 電流量(酸素生成量)、温度で決まる為、電解割合は影響 しない。

電解電圧はサーモニュートラル電圧とし、式(5)から算 出した。電気分解反応や水性シフト反応は吸熱反応である 為、過電圧の一部を再利用できる特徴がある。式(5)は熱 力学的に過電圧による発熱と反応に伴う吸熱が釣り合い、 共電解槽の温度が維持される電解電圧を表している。原 料利用率はシステム入口における供給ガスの80%として、 式(6)より電解電流量を計算した。また、式(5)で用いた 各化学種毎のエンタルピー変化は式(7)より算出した。

$$IV = \Sigma_i \Delta H_i \dot{m}_{\text{out}\,i} - \Sigma_i \Delta H_i \dot{m}_{\text{in}\,i}$$
(5)

$$\frac{I}{2F} = \left(\dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}\,\mathrm{supply}} + \dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{CO}_{2}\,\mathrm{supply}}\right) \times U_{\mathrm{f}} \tag{6}$$

$$\Delta H_i = \Delta_{\mathbf{f}} H_i^{\circ} + \int \mathcal{C}_{\mathbf{p}i} dT \tag{7}$$

*I*は電解電流 [A]、*V*は電解電圧 [V]、Δ*H*はエンタルピー 変化 [J/mol]、*F*はファラデー定数、 $\Delta_f H^\circ$ は標準生成エン タルピー変化 [J/mol]、 C_p は定圧比熱 [J/mol K]、 U_f は供 給ガス利用率、*T*は温度 [K] を示す。添え字 in は熱交換 器の入口側、out は出口側を示し、c は低温流体、h は高 温流体であることを示す。共電解槽内部の温度は一様と仮 定した。電極材料の再酸化を防ぐ為に、共電解槽出口ガス の5%を共電解槽入口に再循環した。

Paper

b)熱交換器

熱交換器は対向流型として式 (8)、(9) で表される温度 効率¹¹⁾の上限値を 90%と仮定した。

$$\varphi_{\rm h} = \frac{T_{\rm h in} - T_{\rm h out}}{T_{\rm h in} - T_{\rm c in}} \tag{8}$$

$$\varphi_{\rm c} = \frac{T_{\rm c\,out} - T_{\rm c\,in}}{T_{\rm h\,in} - T_{\rm c\,in}} \tag{9}$$

 φ は温度効率。添え字 in、out はそれぞれ要素の入口、 出口であることを示す。交換熱量 Q_{ex} 、温度は低温側流体 の受熱量と高温側流体の放熱量が一致するように式 (10) から求めた。

$$Q_{\text{ex}} = \sum_{i} \dot{m}_{i \text{ c}} \int_{T_{\text{in c}}}^{T_{\text{out c}}} C_{p i} dT$$

$$= -\sum_{i} \dot{m}_{i \text{ h}} \int_{T_{\text{in h}}}^{T_{\text{out h}}} C_{p i} dT$$
(10)

本計算では共電解槽のアノード側出口ガスを利用した二 酸化炭素予熱用熱交換器(図1中 HEX 1)、共電解槽の カソード側出口ガスを利用した水蒸気予熱用熱交換器(図 1中 HEX 2)、メタン生成器出口ガスを利用したメタン 生成器入口ガス予熱用熱交換器(図1中 HEX 3)の三つ を設けた。

c)蒸発器

本システムでは原料として液水を供給する為、システム 入口に蒸発器を設けた。蒸発器の熱源はメタン生成反応の 反応熱とし、不足分を電気ヒーターで供給した。メタン生 成に必要な水の供給量については、次のように仮定した。 メタン生成に必要な水素と一酸化炭素が式(11)で表され るメタン生成反応の定比量とした場合、水素原子と炭素原 子の比は H/C=6となる。

$$CO + H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \tag{11}$$

しかし、水蒸気と二酸化炭素を H/C=6の条件で供給した場合、水蒸気の減少した共電解後の組成において 500 ℃ ~ 800 ℃の温度域で炭素析出の危険性がある。その為、水と二酸化炭素を H/C=8の条件で供給した。供給ガス流量

は二酸化炭素 1 mol/sec を基準とした。

d)ドレン

システム内の高温域における炭素析出を防ぐ目的で過剰 に供給した水蒸気は、メタン生成を阻害するというデメ リットがある。その為、メタン生成器前段で空冷により温 度を下げることで、水蒸気を凝集させ分離した。ここでは 35℃まで冷却するものとしてドレン出口における水蒸気 濃度は5.6%とした¹²⁾。

e)メタン生成器

メタン生成器では式(11)のメタン生成反応と式(4)の 水性シフト反応が起こると仮定した。また、反応に伴う発 熱は、メタン生成器入口のガス予熱と蒸発器の熱源として 再利用した。このエネルギー収支は式(12)で表される。

$$Q_{\text{methanation}} + Q_{\text{shift}} = q_l \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} - L_{\text{vap}} + \Sigma_i \dot{m}_{i \text{ m}} \int_{T_{\text{in m}}}^{T_{\text{m}}} C_{p i} dT$$
(12)

 $Q_{\text{methanation}}$ 、 Q_{shift} はそれぞれメタン生成反応、水性 シフト反応にともなう発熱量 [W] を示す。は水の蒸発と 昇温に必要な熱量 [J/mol]。は蒸発に必要な熱量の不足分 を補う電力 [W] である。

f)冷却器

本システムにより生成された35℃の混合ガスをそのま ま貯蔵した場合、自然冷却後タンク内で水蒸気が凝集し、 容器腐食の原因になる。その為、生成ガスをタンクへ貯蔵 する前段に冷却器を設け、水蒸気を除去する必要がある。 ここでは生成ガスを5℃まで冷却し0.86%の水蒸気濃度 で貯蔵するシステムとした。また冷却器の動力は成績係数 COP=1として算出した。

3.結果と考察

3.1 システム内のガス組成

図1のシステム図に流量、温度、エネルギー移動量などの計算結果を示す。以下に各要素におけるガス組成をモル比で示す。原料ガスは $CO_2: H_2O = 0.2: 0.8$ で供給した。カソード側の還元雰囲気維持のため再循環ガスと供給ガスを混合し、共電解モジュール入口の組成は $H_2: CO: H_2O: CO_2 = 0.03: 0.01: 0.77: 0.19$ となった。共電解槽では共電解反応と水性シフト反応の平衡計算を行い、出口組成は $H_2: CO: H_2O: CO_2 = 0.61: 0.19: 0.19: 0.01$

となった。ドレン1においては35 °Cまでの冷却によって 再循環後のガスに含まれる水蒸気の74.7%が取り除かれ、 メタン生成器入口の組成は H_2 : CO: H_2 O: CO₂=0.71: 0.22:0.06:0.01と算出された。メタン生成器ではメタ ン生成反応と水性シフト反応の化学平衡を計算し、出口ガ ス組成は H_2 : CO: H_2 O: CO₂: CH₄=0.16:0.00:0.44: 0.04:0.36となった。冷却器により脱水された貯蔵ガス 組成は H_2 : CO: H_2 O: CO₂: CH₄ = 0.28:0.00:0.01: 0.07:0.64となった。

3.2 熱交換器

供給二酸化炭素の昇温用熱交換器(HEX 1)において、 低温側流体の温度効率が上限値90%に達した為、高温側 流体(酸素)の出口温度は310℃と計算された。また同様 に低温流体の温度効率が上限に達した為、水蒸気予熱用熱 交換器(HEX 2)の高温側流体(共電解槽出口ガス)の 出口温度は214℃となった。メタン生成器の入口ガス予熱 用熱交換器(HEX 3)の低温流体側出口温度は260℃と なった。これは配管内での水の凝縮を防ぐ為、高温流体側 (メタン生成器出口ガス)の出口温度を110℃と設定した ことに起因している。

3.3 エネルギー収支

本計算において電解電圧は 1.35V、電解電流は 772kA を仮定し、エネルギー効率は式 (1) より 87.0%と算出さ れた。図2にエネルギー収支を示す。共電解槽の温度維持 に熱供給を必要としないサーモニュートラル電圧での共電 解を想定した為、供給エネルギーの 99.0%が電気分解に 必要な電力となり、蒸気発生器への熱供給と冷却器の動力 はそれぞれ 0.5%と 0.4%であった。残り 0.1%は、生成ガ スの温度上昇分である。貯蔵ガス組成が H₂:CO:H₂O: CO₂:CH₄ = 0.28:0.00:0.01:0.07:0.64となったこ とから供給に対して CH₄のエネルギーは 76.1%であり、 H₂は 10.8%、CO は 0.2%であった。熱はドレンから合計 10.4%、貯蔵酸素の冷却に伴い 1.7%が、冷却器から 0.9% が放出された。

熱損失に関して、実際のシステムでは幾何形状や断熱方 法に依存し、熱損失による効率低下がある。しかし本シス テムでは熱交換器などの制限によりドレン入口や酸素貯蔵 前段において 110 ℃~ 310 ℃の熱放出があり、これより低 い温度域での熱損失であれば熱を再利用することで効率低 下を防ぐことができる。一方で動作温度が 800 ℃と高温 である電解槽部分に関しては、文献 13)、14) に従って直 方体のホットゾーンを仮定し熱損失の影響を見積もった。 熱伝導率 0.04 W/mK の高性能断熱材を厚さ 20 cm で用



図2 メタン製造システムのエネルギー収支 Fig. 2 The energy balance of the methanation system.

いることで、熱損失は約5kWとなり、投入エネルギーの 0.5%以下、過電圧にして7mV以下と影響は小さかった。

4. 結言

本研究では電気化学反応を利用したメタン製造システム の概念設計を行い、サイクル計算によってエネルギー効率 を算出した。SOECを用いた共電解とシステム内の熱を有 効に活用することで、熱損失の無い条件ではエネルギー 効率 87.0%のメタン製造システムを構築できる可能性が 示された。また二酸化炭素からのメタン転換率は 89.9%、 最終生成ガスのメタン濃度は 64.4%となった。本システ ムでは最終生成ガスはメタン、水素、一酸化炭素、二酸化 炭素の混合ガスとなる為、生成ガスの用途によっては、供 給ガスの調整などにより適切な貯蔵ガス組成を作る必要が ある。

今回、エネルギーキャリアをメタンとすることを想定し たシステム設計を行ったが、類似した共電解システムにお いて、より高い体積エネルギー密度を持つジメチルエーテ ルなどの炭化水素系エネルギーキャリアの合成も可能と考 えられる。

謝辞

本研究は JST/CREST の「再生可能エネルギーからの エネルギーキャリアの製造とその利用の為の革新的基盤技

没稿論文 Paper

術の創出」領域から支援を受けて行われました。

参考文献

- Seiji Fujiwara, Shigeo Kasai, Hiroyuki Yamauchi, Kazuya Yamada, Shinichi Makino, Kentaro Matsunaga, Masato Yoshino, Tsuneji Kameda, Takashi Ogawa, Shigeki Momma, Eiji Hoashi : Hydrogen production by high temperature electrolysis with nuclear reactor, *Progress in Nuclear Energy*, 50, 422–426 (2008)
- 武藤崇史、水澤竜也、森昌史、荒木拓人:SOEC水 蒸気電解システムのサイクル計算とエクセルギー 解析、日本機械学会論文集(B編)、79(808)、2582-2586 (2013-12)
- 3) Zhenwei Wang, Masashi Mori, Takuto Araki : Steam electrolysis performance of intermediatetemperature solid oxide electrolysis cell and efficiency of hydrogen production system at 300 Nm ³ h⁻¹, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 4451-4458 (2010)
- 4) Sune Dalagaard Ebbesen, Jens Høgh, Karsten Agersted Nielsen, Jens Ulrik Nielsen, Mogens Mogensen : Durable SOC stacks for production of hydrogen and synthesis gas by high temperature electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 7363–7373 (2011)
- 5) Sune Dalgaard Ebbesen, Christopher Graves, Mogens Mogensen : Production of Synthetic Fuels by Co-Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide, *Int. J. Green Energy*, 6(6), 646–660 (2009)
- 6) V. Singh, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi : Performance Comparison between Ni-SDC and Ni-YSZ Cermet Electrodes for Carbon Dioxide on Solid Oxide Electrolysis Cell, *ECS Transactions*, 64

(2), 53-64 (2014)

- 7) Long Chen, Fanglin Chen, Changrong Xia : Direct synthesis of methane from CO₂-H₂O co-electrolysis in tubular solid oxide electrolysis cells, *Energy & Environmental Science*, 7(12), 4018-4022 (2014)
- 8) Christopher Graves, Sune D. Ebbesen, Mogens Mogensen, Klaus S. Lackner : Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 1–23 (2011)
- 9) Søren H. Jensen, Peter H. Larsen, Mogens Mogensen : Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 3253–3257 (2007)
- Xiufu Sun, Ming Chen, Søren Højgaard Jensen, Sune Dalgaard Ebbesen, Christopher Graves, Mogens Mogensen : Thermodynamic analysis of synthetic hydrocarbon fuel production in pressurized solid oxide electrolysis cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 17101–17110 (2012)
- 日本機械学会編:「JSMEテキストシリーズ 伝熱 工学」、丸善株式会社、189 (2005)
- 12)河野通方、岡島敏、角田敏一、氏家康成編:「工業 熱力学基礎編」、東京大学出版、177(2004)
- 13) LiSO, V, Olesen, A.C., Nielsen, M.P. and Kaer, S.K.
 Performance comparison between partial oxidation and methane steam reforming processes for solid oxide fuel cell (SOFC) micro combined heat and power (CHP), *Energy*, 36, 10247–10254 (2011)
- 14)水澤竜也、武藤崇史、荒木拓人、岡田文男、廣山徹、 水谷安伸:内部水蒸気改質法を用いた家庭用SOFC 給湯給電システムに関する定常サイクル計算、日本 機械学会論文集、80(820)、TEP0376(2014)