共電解を利用した SOEC 型メタン混合ガス製造システム 及び製造ガスの都市ガスパイプラインへの供給検討

Consideration of Mixing Gas for City Gas Pipeline from the Methanation System with a SOEC Using Co-electrolysis

前田 厚史*1、渡邊 憲太郎*1、荒木 拓人*2、森 昌史*3

Atsushi Maeda^{*1}, Kentaro Watanabe^{*1}, Takuto Araki^{*2}, Masashi Mori^{*3}

*1横浜国立大学 大学院工学府

Department of Systems Integration, Graduate School of Mechanical Engineering, Yokohama National University

^{*2}横浜国立大学 大学院工学研究院 システムの創生部門

Division of Systems Research, Faculty of Engineering, Yokohama National University

^{*3}電力中央研究所 材料科学研究所

Materials Science Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry

概要:固体酸化物形電気分解セル(SOEC)は、CO₂を水蒸気と同時に共電解できるため、本研究ではSOEC共電解 を用いたメタン混合ガス製造システムを提案し、製造ガスの組成及びシステム効率計算を行った。システムは、1) SOECを用いた水蒸気とCO₂の共電解後、フィッシャー・トロプシュ法を利用したメタン生成器によりメタン生成を 行うシステム(System A)、2)SOECを用いて水蒸気電解を行い、その後、サバティエ反応を利用したメタン生成 器によりメタン生成を行うシステム(System B)を対象とした。System A では最大41 vol%、System B では最大 14 vol%のメタン混合ガスが、都市ガス配管に供給可能なことが分かった。またシステム効率もHHV基準でSystem A は85.3%、System B は81.7%であり、共電解を行うシステムの方が優位であることが示された。水蒸気を電解し、 水素を製造するシステムの効率は98.0%であるが、都市ガス配管への供給量は最大22 vol%であることから、都市ガ ス配管への供給量を増加させる場合、SOEC電解漕に共電解を用いたSystem A の方が有利であることが示された。

Abstract : In this paper, gas production systems were designed to calculate syngas compositions with methane and efficiency in the systems. In addition, the quantity of the syngas suppling to the city gas pipelines in Japan, was calculated. Two systems were proposed; i) System A produces the syngas with methane in methanation reactors based on the Fischer-Tropsch synthesis after co-electrolysis for SOEC, ii) System B produces the syngas with methane in methanation reactors using Sabatier reaction after steam electrolysis for SOEC. In the calculation, the maximum supplies for the gas pipelines were 14 volt% in System B, 41 Vol% for System A and 22 Vol% for only hydrogen, hence the amount of input of System A was the best. Furthermore, energy efficiencies were 85.3% (HHV) in System B, hence System A was more efficient than System B.

Key Words : Power to Gas, Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs), Co-electrolysis, Methanation system, wobbe index, City gas pipeline

1. 緒言

近年、再生可能エネルギーの電力系統への導入が進めら れているが、再生可能エネルギーの大量導入時には、送配 電系統は大きな影響を受けることが想定されている。その 対策として大容量の二次電池や揚水発電所の設置などが考 えられるが、高コストや長期間の工期の問題がある。そこ で、送配電系統を保護し、再生可能エネルギーの大量導入 を可能にする方策の一つとして Power to gas (PtG) 技術 が注目されている。PtG は電力を水素やメタンなどの気体 燃料に変換して貯蔵・利用する方法である¹⁾。

ドイツでは再生可能エネルギーで発電した電力を輸送 する高圧送電線が不足している一方で、天然ガスパイプ ラインのネットワークが充実している。そのような状況 から、現在 PtG の研究、実証試験が積極的に行われてい る²⁾。例えば、Audi はアルカリ形電解セルの水電解によ り水素を生成し、その水素と二酸化炭素からメタンを合成 するプラントを 2013 年に建設した³⁾。このプラントは入 力電力 6000 kW で 300 Nm³/h のメタンを合成することが できる。また、E.ON、Hydrogenics、Solvicore などが参 加する Wind Gas Hamburg プロジェクトでは、固体高分 子形電解セルを用いた製造システムによって水素を製造 し、ガスネットワークにより流通させる計画になってい る⁴⁾。このシステムは 1000 kW のスタックを用いて、265 Nm³/h の水素を製造することができる。

日本でも電力系統の負荷平準化を目的とした電解技術の 研究開発は行われている^{5).6)}。しかしながら、日本では、 欧州のようにガスパイプラインの整備が進んでおらず、電 解による製造ガスをガスパイプラインに流すことは難し い。しかし、一次エネルギーに占める天然ガスの割合の増 加や都市ガスの普及地域が増加していることから、日本で も PtG 技術により製造したガスをガスパイプラインに流 す方策を検討する意味がある。

PtG 技術の一つとして、電気分解により製造した水素を 都市ガスのパイプラインに導入する考えがある。しかし、 水素は都市ガスと比較し体積当たりの熱量が低く、ガス器 具の使用可能な熱量範囲を考慮した場合、欧州では10% 程度しか流すことができないため⁷⁾、再生可能エネルギー の活用量は大きく制限される。多くのガスを都市ガス配管 に導入するためには、水素をより高い熱量をもつ炭化水素 (メタン、エタン等)に変換する必要がある。 電気分解による水素製造装置には、アルカリ形、固体 高分子形及び固体酸化物形電解セル(Solid Oxide Electrolyte Cell:SOEC)がある。電気分解に必要なエネルギー は電気エネルギーと熱エネルギーであり、電解温度が高く なるに従い、電気エネルギーが少なく、熱エネルギーが多 くなる。電解反応は吸熱反応であるため、高温作動(500 $^{\circ}$ ~)である SOEC は反応に伴う過電圧発熱やジュール熱 をより多く回収でき、高効率なシステムが実現可能であ る。また、アルカリ形セルや固体高分子形セルでは難しい CO₂電解も可能という特長をもつ。それゆえ、水だけで なく CO₂ も同時に電解(共電解)し、メタンの原料ガス である H₂と CO を同時に製造可能である⁸⁾⁻¹⁰。図1に SOEC システムの利用概念図を示す。

SOEC 電解技術を用いたシステムのエネルギー効率や炭 化水素変換技術については、国外では幾つか報告されてい る^{11),12)}。Emanuele Giglio らは SOEC 電解槽とメタン生 成漕を組み合わせたシステムを用いてイタリアの天然ガス パイプラインに直接流すことのできる代替天然ガスの製造 を検討している¹¹⁾。彼らは SOEC 電解漕で水蒸気電解を 用いたシステムと共電解を用いたシステムのエネルギー効 率を比較しており、共電解を用いたシステムの方が LHV 基準で 4.4%効率が大きいことを示している。

Haldor ら¹²⁾は SOEC を用いた電解漕とメタン生成器を 組み合わせたシステムを構成し、デンマークのガスパイプ ラインに流すガスと同等の熱量を持つガスの製造について 検討している。この論文では SOEC 電解漕で共電解を行 う場合と水蒸気電解を行った場合でメタン製造効率を比較



図 1 SOECシステムの利用概念図 Fig. 1 Concept for the use of SOEC systems.

しており、水蒸気電解を行った場合の方がエクセルギー効率が約3%大きいが設備投資にかかる費用を考慮すると共 電解を行った場合の方が費用対効果が高いことを示している。

国内では日立造船が再生可能エネルギー由来の電力を利 用して製造した水素を用い、工場、発電所、下水処理場 等の排ガスから分離した CO₂と反応させてメタンを製造 し、都市ガスパイプラインに供給した実証試験検討例があ る¹³⁾。しかし、SOEC を用いて製造したガスについての、 日本国内の都市ガスのパイプラインへ導入する検討はほと んどされていない。

我々は SOEC とメタン製造装置を組み合わせたシステム を提案し、システム効率 87%でメタンが約 60 vol%含まれ るガスの製造例をすでに報告した¹⁴⁾。本研究では、SOEC 電解槽において共電解を行った後、フィッシャー・トロプ シュ法¹⁵⁾によりメタン生成を行うシステム(System A)、 SOEC 電解槽において水蒸気電解を行った後、サバティエ 反応¹⁾によりメタン生成を行うシステム(System B)の 2種類のシステムを提案し、これらのシステムについて、 メタンを含む合成ガス組成及びシステム効率を試算した。 また、本システムを用いて製造したメタン含有製造ガス及 び水素について、都市ガス(13A)パイプラインに導入で きる量を検討した。更に、既に実用化されているアルカリ 形電解水素製造システムや実証段階である固体高分子形電 解水素製造システムとのエネルギー効率を比較した。

2. SOEC システムと計算手法

システムサイクルは既報のメタン混合ガス製造システム を参考に設計した¹⁴⁾。図2に共電解とフィッシャー・ト ロプシュ法を利用した System A、図3に水蒸気電解とサ バティエ反応を利用した System B を示す。

システムは SOEC 型電解漕、熱交換器、蒸発器、ドレ ン、メタン生成器及び冷却器で構成されている。本システ ムでは効率を高めるため、電解反応に伴う過電圧発熱を電 解槽に、高温の排熱やメタン生成の反応熱を燃料予熱に利 用している。システム計算は、各要素(供給ガス)ごとに 熱・物質収支計算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。 圧力損失に関して、本研究ではガス配管の太さや長さ、L 字管の個数等が分からず、計算するのが困難であるため考 慮しないものとした。しかし、今後実機レベルで計算を行 う際には考慮する必要があると考えられる。熱損失に関し て、本システムではドレン入り口や酸素貯蔵前段における 110~320℃の熱放出があるため、この温度より低い温度

表 1	×	タン混合プ)ス製造システ	4	の各要素にお	ける	5温/	芟条件
Table	1	Assumed	temperatures	of	components	in	the	metha
		nation sys	stem.					

Locations	Temperature [°C]			
Supplied gases	25			
Co-electrolyzer	850			
Methanation reactor	300			
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 メタン混合ガス製造システムの計算条件 Table 2 Calculation conditions of components in the methanation system.

Values	Units
5	[%]
80	[%]
1.0	[mol/sec]
4.0	[mol/sec]
1.0	[-]
	Values 5 80 1.0 4.0 1.0

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。電解漕部分に関しては既報の試算におい て、高性能断熱材を用いることで熱損失を投入エネルギー の0.5%以下にできることが示されているため、本研究で は考慮しないものとした¹⁴⁾。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。

フィッシャー・トロプシュ法は一般的には反応漕の圧力 1~50気圧、温度200~300℃の条件下で鉄やコバルト などの触媒を用いて液化炭化水素を合成する手法である。 本研究では、システムの簡略化のため、メタン反応器は圧 力1気圧、温度300℃を仮定した。

供給ガスは電解漕において共電解を行う際に触媒上で炭素析出の危険性がない H/C=8の条件で供給し、また電解後のガス組成を用い反応させた際にメタン生成器でも炭素析出の危険性のない、水4 mol/s、二酸化炭素 1 mol/s で 供給するものとした²³⁾。

2.1 共電解を用いた System A

本メタン製造システムにおける物質反応部は、①電解を 行う SOEC 型電解槽と、②フィッシャー・トロプシュ法 を用いてメタン製造を行う触媒反応器である。SOEC 型電 解漕における共電解の反応は、H₂O と CO₂の電解反応で ある式 (1)、式 (2) と水性シフト反応の式 (3) が起こると した。共電解槽のカソード側出口ガスは H₂、CO₂、CO、

19 kW 02 2 mol/sec 25°C îì 327°C 850°C $\phi_{hot} = 63\%$ 1 1022 kW 1.325 V 771.9 kA H₂/ CO/ H₂O(g)/ CO₂ 0.17/0.04/4.04/1.01 768°C ф. a = 90% [mol/sec] SOEC type Þ Mixer HEX 1 co-electrolyzer 850°C 忄 CO₂ √ 1 mol/sec 25°C 786°C HEX₂ %06 = 85% 10kW phot H₂/ CO/ H₂O(g)/ CO₂ 3.35/0.86/0.86/0.19 302°C 200°C 206° 5% [mol/sec] mol/sec 25°C H₂O(g) Steam 1.0 generato H₂/ CO/ H₂O(g)/ CO₂ 3.18/0.82/0.82/0.18 (I) Recirculatio 62kW Methanation [mol/sec] Heat loss COP = 1 ← reactor 3.9 kW 3.9 kW Air cooling Ξ 300°C Ξ 0.8kW Γ 66kW 176°C Π 35°C 35°0 Chiller 5°C = 53% $\phi_{hot} = 71\%$ Drain Drain 1 φ.... ≁ HEX 3 CH4/H2/CO/H2O(g)/CO2 0.96/0.16/0.0/0.01/0.04 H₂O(I) 5°C [mol/sec] 110°C 35° 0.4kW **V**1.0kW 0.1kW Stored Energy [kW] CH₄ 855 H₂/CO/H₂O(g)/CO₂ CH₄/H₂/CO/H₂O(g)/CO; ᡌ H₂O(I) 25°C 1.28 [mol/sec] 0.96/0.16/0.00/1.35/0.04 3.18/0.82/0.25/0.18 H₂O(I) 25°C [mol/sec] [mol/sec] H₂ CO 46 0.04 0.57 [mol/sec] Electric power COP: Coefficient of Performance HEX: Heat Exchanger Heat loss



Supplied heat

E.



図3 水蒸気電解+サバティエ反応を用いたメタン混合ガス製造システム (System B) Fig. 3 Methanation system with a SOEC using steam electrolysis and results of cycle analysis.

精論文

Paper

 H_2O の混合ガス、アノード側出口ガスは O_2 となる。

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

$$CO_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2}O_2$$
 (2)

 $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ (3)

H₂OとCO₂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、式(1)と式(2)の電気化 学反応と同時に進行するが、SOEC 電極材料として用いら れている Ni の触媒作用により電解で得られた H₂及び CO が式(3)の水性シフト反応の平衡状態になるからである。 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、イオン電流量(酸素生成量)、 温度で決まるため電解割合は影響しない。

電解電圧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サーモニュー トラル電圧¹⁶⁾とし、式(4)から算出した。供給ガス利用 率はシステム入口における供給ガスの80%として、式(5) より電解電流量を計算し、セルに与えた電流は全て電解に 用いられるとした。また、式(5)で用いた各化学種毎のエ ンタルピー変化は式(6)より算出した。共電解槽内部の温 度は一様と仮定し、電極材料の再酸化を防ぐために水素と COを含んだ共電解槽出口ガスの5%を共電解槽入口に再 循環するシステムとした。

$$IV = \sum_{i} \Delta H_{i} \dot{m}_{out \, i} - \sum_{i} \Delta H_{i} \dot{m}_{in \, i} \tag{4}$$

T

$$\frac{1}{2F} = \left(\dot{m}_{\rm H_2O\ supply} + \dot{m}_{\rm CO_2\ supply}\right) \times U_f \tag{5}$$

$$\Delta H_i = \Delta_{\rm f} H_i^{\rm o} + \int C_{\rm p\,i} dT \tag{6}$$

 $I: 電解電流 [A]、V: 電解電圧 [V]、<math>\Delta H: \pm \nu > \rho \nu e -$ 変化 [J/mol]、 $F: \neg r \neg \neg \neg c$ 数、 $\Delta_{f}H^{\circ}: 標準生成 \pm \nu >$ $\rho \nu e -$ 変化 [J/mol]、 $C_{p}: 定 E \pm M$ [J/mol K]、 $U_{f}:$ 供給ガス利用率、T:温度 [K]、添え字 in:熱交換器の入口 側、out:出口側、c:低温流体、h:高温流体。

メタン生成器では式(7)で表されるメタン生成反応及び 式(3)の水性ガスシフト反応が起こるものとした。また、 反応に伴う発熱は、メタン生成器入り口のガス予熱と蒸発 器の熱源として再利用した。

$$CO+3H_2 \rightleftharpoons CH_4+H_2O$$
 (7)

2.2 水蒸気電解を用いた System B

System Bでは電解漕では式(1)に示した水蒸気電解の みが起こり、水蒸気電解により発生した酸素ガスと熱交換 を行った CO₂を直接メタン生成器に投入するものとした。 メタン生成器では式(8)に示したサバティエ反応及び式 (3)の水性ガスシフト反応が起こるものと仮定した。

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$$
 (8)

その他のシステム構成は System A と同様であり、計算 条件については表1、表2に示したものを用いた。

2.3 システム効率

システム効率は高位発熱量基準(HHV: High Heat Value)で式(9)より計算した。

$$\eta = \frac{-\sum_{i} m_{i} \varDelta H_{r_{\rm st}}}{L_{\rm supply}} \tag{9}$$

 η :システムのエネルギー効率、 $\Delta H_{r_{st}}$: 貯蔵ガスと酸素 との燃焼熱 [J/mol]、 \dot{n} :単位時間当たりの生成ガスの 貯蔵量 [mol/sec]、 L_{supply} :全供給電力 [W]、添え字i: 化学種。

2.4 ウォッベ指数及び最大燃焼速度

現在日本において供給されている都市ガスの燃焼性はガ ス事業法によりウォッベ指数(Wobbe Index:WI)と最 大燃焼速度(Maximum Combustion Potential:MCP)の 組み合わせによって定められる¹⁷⁾。式(10)にウォッベ指 数の計算式を示す。

$$WI = \frac{H}{\sqrt{a}}$$
(10)

WI:ウォッベ指数、H:ガスの総発熱量 [MJ/Nm³]、a: 空気に対するガスの比重。

ウォッベ指数(WI)はガス器具を用いて燃焼を行う際 に重要なパラメータであり、WIが等しい場合、ガス熱量 に差があってもガス器具にかかる熱負荷は等しい値とな る。次に式(11)、(12)に MCP の計算式を示す。

$$MCP = (1 - K) \frac{\Sigma S_i f_i A_i}{\Sigma(f_i A_i)}$$
(11)

$$K = \frac{\Sigma A_i}{\Sigma(\alpha_i A_i)} \left\{ \frac{2.5CO_2 + N_2 - 3.77O_2}{100 - 4.77O_2} + \left[\frac{N_2 - 3.77O_2}{100 - 4.77O_2} \right]^2 \right\}$$
(12)

MCP: 燃焼速度 [cm/s]、K: 減衰係数。 S_i : 各可燃性 ガスの燃焼速度 [cm/s]、 f_i : 各可燃性ガスにかかる係数、

	H ₂	CO	CH_4	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C_4H_{10}
S_i	282	100	36	41	41	38
f_i	1.00	0.78	8.72	16.6	24.6	32.7
α_i	1.33	1.00	2.00	4.55	4.55	5.56

表3 各可燃性ガスの S_{i} , f_{i} 、 α_{i} の値¹⁵⁾ Table 3 Values of S_{i} , f_{i} , α_{i} of each flammable gas.

表4	13Aのガ	「ス組成	及び発熱量、	WI、	MCPの値 ^{18), 19)}

Table 4 Heating value, WI, MCP and gas composition of the 13A standard city gas.

	CH_4	89.6
Gas composition	C_2H_6	5.62
[vol%]	C_3H_8	3.43
	C_4H_{10}	1.35
Heating value [N	/J/Nm³]	44.7 (43-46)
MCP [cm.	/s]	38.4 (35-47)
WI [-]		56.1 (52.7-57.8)

添え字i: ガス種、 A_i : ガス中の各可燃性ガスの含有率、 α_i : ガス中の各可燃性係数の補正係数、 CO_2 、 N_2 、 O_2 は それぞれの不燃性ガスのガス中の含有率。

表3に各可燃性ガスの*S_i、f_i、α_i*の値を示す¹⁷⁾。MCP が規格を逸脱したガスを用いた場合、噴出ガス速度に対し て燃焼速度が遅い場合、火炎がバーナーより浮き上がる現 象(リフト)が起こる。また、噴出ガス速度に対して燃焼 速度が速い場合、火炎がバーナー管内に戻ってしまう逆火 現象(バック)などが起きてしまい、安定した燃焼の確保 が困難となる。

現在日本で用いられている都市ガスの種類は13A、12A のような数字と英字の組み合わせで表される。数字は式 (10)のウォッベ指数をカロリー基準で計算し、小数点以 下を切り捨てたものに相当する。英字は燃焼速度の種別を 示し、燃焼速度はA(遅い)、B(中間)、C(速い)の3 種類がある。国内で主流となっている規格は13Aであり、 本研究では、この13Aのガスにメタン混合ガス製造シス テムより製造したガスを加えるものとした。表4に本研究 で用いた13Aの規格の都市ガスの発熱量、WI値、MCP 値の代表値を示す。発熱量、MCP、WIの括弧内の数字は 13Aの規格におけるそれぞれの値の許容範囲を示す。

3. 結果及び考察

図2及び図3にSystem A、System Bにおける各シス テム構成要素のガス流量をモル比で示す。また温度、エネ ルギー移動量などの計算結果を示す。

3.1 エネルギー収支

本計算では、電解漕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電解を想定した。また、 System A では電解電圧は 1.32 V、電解電流は 772 kA を 仮定し、System Bでは電解電圧は1.29V、電解電流は 618kAを仮定した。式(9)より算出したエネルギー効率 は、System A: 85.3%、System B: 81.7%であった。図 4にそれぞれのシステムにおけるエネルギー収支を示す。 System A では供給エネルギーの 96.8% が電気分解に必要 な電力となり、残り1.5%が共電解漕への投入ガスの予熱 分、蒸気発生器の動力が1.3%、冷却器の動力が0.37%で あった。System Bでは水蒸気電解に必要なエネルギー割 合が 90.3% であり、残り 2.9% が水蒸気電解漕への投入ガ スの予熱分、蒸気発生器の動力が5.7%、冷却器の動力が 0.43%であった。System A 及び System B のエネルギー 効率はそれぞれ85.3%と81.7%であり、残りのエネルギー はドレン及び貯蔵酸素の冷却に伴って熱として放出され た。

System A と比較し、System B ではメタン生成器で反応による生成熱が少なく、蒸発器に必要な電気エネルギー 割合が 4.4%大きかった。更に、System B では、メタン 生成漕に投入する CO_2 の温度を 300 °C にするため電解漕 で発生した酸素ガスとの熱交換量が System A と比較して 小さかったため、酸素ガスの冷却によるエネルギー損失の 割合が 3.6%大きかった。そのため、System A は貯蔵ガ スのエネルギー割合が System B より大きく、エネルギー 効率は 3.6%高かった。



- 図4 水蒸気電解及び共電解を利用したシステムの製造ガスのエ ネルギー収支
- Fig. 4 Energy balance of the syngas by methanation systems with a SOEC using steam-electrolysis and coelectrolysis.

3.2 システムを用いた製造ガス組成

System A 及び System B のガス組成割合、発熱量、 MCP 及び WI を表5 に示す。また、比較のために水素 100%ガスについても併せて記載する。System A の製造 ガス中の可燃性ガスは CH_4 が 81.8%、 H_2 が 13.9%であ る。一方、System B ではメタンが 68.1%、 H_2 が 10.6%、 CO が 0.04%であった。製造ガスの発熱量を比較した場 合、System A は 34.3 MJ/Nm³であり、System B の 28.4 MJ/Nm³より 20.8%大きかった。

System A の方が発熱量が大きいことに加えて、System B は空気に対する比重の大きい CO_2 割合が System A よ り 16.8% 大きかったため、WI の値は System A の方が 40.9% 大きかった。また、System A と水素 100% のガス を比較した場合、発熱量は System A の方が 2.7 倍大きい。 一方、空気に対する比重を比較した場合、System A の方 が 6.9 倍大きい。その結果、System A の WI は水素の 0.98 倍であった。更に、System A と表4に示した都市ガスを 比較すると、System A の WI は都市ガスの WI の 0.85 倍 であった。この WI の差は都市ガスの方が発熱量の大きな アルカンが 10% 含まれていたことに加え、不燃性ガスで あり空気に対する比重の大きい CO_2 が 3.5% 含まれていた ためである。

本研究ではメタン反応器は1気圧で運転することを想定 したが、実機では1気圧以上の加圧状態で運転する。その 際、製造ガスは常圧で運転した場合よりメタンが多く含ま れたガスとなり、ウォッベ指数は大きくなる。そのため、 加圧運転を行った場合、都市ガスへのガス供給量は増加す る。本研究では SOEC のメタン製造システムについて検 討しているため加圧効果については検討しないものとし た。

3.3 製造ガスの都市ガスへの供給

表5に示したそれぞれのシステムの製造ガス及び水素を 表4に示した13Aの規格の都市ガスに供給することを想 定した。図5に製造ガス及び水素を都市ガスに加えた割合 に対する混合ガスの発熱量の変化を示した。また図6に製 造ガス及び水素を都市ガスに加えた割合に対する混合ガス のWI及びMCPを示した。図6中の塗りつぶした枠内は 13Aの規格の都市ガスのWIとMCPの許容範囲を示す。

図5において製造ガス及び水素を都市ガスに加える割合 を増やしていくと混合ガスの発熱量は単調減少した。製造 ガスの発熱量はSystem A では34.3 MJ/Nm³、System B では28.4 MJ/Nm³、水素は12.8 MJ/Nm³なので、図5 において製造ガス及び水素を都市ガスに加える割合を増や していくと混合ガスの発熱量は減少した。しかし、現在の ガス事業法においては発熱量によって都市ガスの組成は制 限されないため、発熱量によって製造ガス供給量は制限さ れない。

図6において、WIは製造ガス及び水素を加えた割合に 対して単調減少していた。水素を加えた場合は22%まで 13Aの規格の都市ガスのWIの許容範囲内に含まれてい た。また、System A では製造ガスを加えた割合が41%ま で、System B では加えた割合が14%まで13Aの規格の WIの許容範囲内に含まれていた。System A は水素のみ を加える場合と比較して、発熱量が大きな CH₄が81.8% 含まれていたため、供給後の割合が大きくなった際の WI の減少量が小さかった。また、System A は System B と 比較して CH₄と H₂の割合が大きいことに加えて、不燃性 ガスである CO₂の割合が小さいため、供給後の割合を大 きくした際、WI の減少量は小さかった。

MCP は System A では製造ガス供給後の割合が 50%以 上、System B では製造ガス供給後の割合が 40%まで 13A の規格の都市ガスの許容範囲内であった。水素の場合、供 給後の割合が 26%までは都市ガスの許容範囲内であった。 水素は都市ガスの主成分であるメタンと比較して燃焼速 度が 7.8 倍大きいため、水素を混合した場合、混合ガスの MCP は水素を加えた割合が大きくなるほど急激に大きく なった。

	表5	5 ×	(タン混合力	ス製造シス	テムにお	ける製造	告ガスと	水素のた	ブス組成	、比重、	発熱量、	WI及びMCF)
Table	5	Gas	compositio	ns, specific	weight,	heating	values,	WI and	MCP o	f syngas	by the	methantion sy	ystems

Parameters		System A	System B	Hydrogen
	CH_4	81.8	68.1	0.0
	H ₂	13.9	10.6	100
Gas composition [vol%]	CO ₂	3.45	20.3	0.0
	H ₂ O	0.86	0.86	0.0
	CO	0.00	0.04	0.0
Specific weight for the air [[-]	0.480	0.713	0.0695
Heating value [MJ/Nm ³]		34.3	28.4	12.8
MCP [-]		38.8	29.6	282
WI [-]		47.5	33.7	48.4



Paper

図5 システムを用いた製造ガス及び水素を都市ガスに加えた割 合に対する混合ガスの発熱量

Fig. 5 Heating values of the mixture gases as a function of added hydrogen gas or syngas into city gas.

4. システムの優位性についての検討

本研究で用いた混合ガス製造システムでは電解漕への供 給ガスの熱交換及びメタン生成器での反応熱を SOEC へ 供給する H₂O の蒸発器に利用することでシステム効率を 高めた。System A では、電解漕で生成した O₂ と CO₂ と の熱交換量が System B より大きく、またメタン生成器で の発熱量が大きく、蒸発器に投入したエネルギーが小さ かったため System B よりも効率が高くなった。

WIの許容範囲を基準にすると、System A は System B に比べて 27%多くのガスを都市ガスに供給することができ る。また、System A の製造ガスと水素を比較した場合、 System A の方が 19%多くのガスを都市ガスに供給するこ とができる。そのため、本システムは検討していく価値が ある。今回は1気圧、300℃の運転条件でのメタン生成を 仮定したが、より高い圧力、低い運転温度でメタン生成を 行うことにより、製造ガス中のメタン割合が増え、都市ガ スへのガス供給量の範囲は大きくなると考えられる。

最後に、SOECを用いた水素製造システムのエネルギー 効率と既に実用化されているアルカリ形電解水素製造シス テムや実証段階である固体高分子形電解水素製造システム とのエネルギー効率を比較する。アルカリ形水素製造システム たのエネルギー効率は欧州における試算であるが、現状 50.9~79.4%を達成している¹⁹⁾。また固体高分子形電解 水素製造システムは NEDO 事業において 80.4%を達成し ている²⁰⁾。一方で SOEC を用いた水蒸気電解システムは システム効率 80%が可能であるとしている報告がある²¹⁾。



図6 システムを用いた製造ガス及び水素を都市ガスに供給後の 割合に対する混合ガスのWI及びMCP

Fig. 6 WI and MCP values of the mixture gases by methanation systems with a SOEC using steamelectrolysis and co-electrolysis.

加えて、システム計算の段階であるが、650℃の中温セ ルを用いてシステム効率が98%であることが示されてお り²²⁾、同様の仮定を設けて計算したアルカリ形や固体高 分子形システムの計算値(83%)と比較して効率が15% 程度大きかった。そのため、System Bのように電解によ り製造した水素を用いてメタン混合ガス生成を行う場合は SOECを用いた電解システムはアルカリ形水電解システム や固体高分子形水電解システムと同等かそれ以上のエネル ギー効率を達成することが可能であると考えられる。

5. 結言

本研究では SOEC を利用したメタン製造システムを用 いて製造したガスを 13 A の規格の都市ガス配管に直接供 給することを検討した。System A により製造したガスは、 WI 基準で考えると最大 41%、System B を用いて製造し たガスは最大 14%、水素単体では 22%流すことが可能で あることが示された。また、システム効率は System A は 85.3%であり、System B は 81.7%であった。そのため System A は System B や水素単体よりより多くのガスを 都市ガス配管へ供給できると共に、System B よりもシス テム効率も 3.6%大きいことが示された。また共電解を用 いたメタン生成システムは、都市ガス配管への製造ガスの 供給範囲やシステム効率を他の電解技術と比較した際、供 給範囲が広く、システム効率も高くなることが分かった。

参考文献

- Manuel Bailera, Pilar Lisbona, Luis M. Romeo, Sergio Espatolero, Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 292–312 (2017)
- 2) Dena, Strategieplattoform Power to gas, (http://www.powertogas.info/power-to-gas/ pilotprojekte-im-ueberblick/)
- 3) Audi, Audi e-gas project, (http://www.audicr2014.de/uploads/files/596625722563231699-lifecycle-assessment-e-gas-project.pdf)
- 4) Power to Gas Projekt "WindGas Reitbrook" (http://www.h2hamburg.de/blob/hh_wasserstoff/ downloads/1183796/9d9bc2e04f1be93f08a0b556db 1a3199/Vortrag_Power_to_Gas-data.pdf)
- 5) NEDO 新エネルギー部 燃料電池・水素グループ、 Power to Gasに関する取り組み状況 (http://www. meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/suiso_ nenryodenchi/co2free/pdf/001_03_00.pdf)
- 6) NEDO、水素社会構築技術開発事業(http://www.nedo.go.jp/content/100798052.pdf)
- 7) K. Altfeld, D. Pinchbeck, Admissible hydrogen concentrations in natural gas systems, *Gas for energy*, 3, 1–16 (2013)
- 8) S. D. Ebbesen, J. Høgh, K. A. Nielsen, J. U. Nielsen, M. Mogensen : Durable SOC stacks for production of hydrogen and synthesis gas by high temperature electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 7363–7373 (2011)
- 9) S. D. Ebbesen, C. Graves, M. Mogensen: Production of Synthetic Fuels by Co–Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide, *Int. J. Green Energy*, 6(6), 646–660 (2009)
- 10) 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)
- 11) E. Giglio, A. Lanzini, M. Santarelli, P. Leone : Synthetic natural gas via integrated high-temperature electrolysis and methanation: Part I Energy performance, *Energy Storage*, 1, 22–37

(2015)

- 12) J.B.Hansena, F. Fockb, and H.H. Lindboeb, Biogas Upgrading : By Steam Electrolysis or Co-electrolysis of Biogas and Steam, ECS Transactions, 57(1), 3089-3097 (2013)
- 13) 日立造船(株)、「NEDO水素社会構築技術開発事業 /水素エネルギーシステム技術開発」事業採択 について(http://www.hitachizosen.co.jp/release/ 2016/10/002345.html)
- 14) T. Mizusawa, T.Araki, M.Mori, T.Yamaguti,
 Y. Hujishiro : Cycle Analysis of a Methanation
 System with an SOEC Using Co-electrolysis, 燃
 料電池、14(4)、81-86 (2015)
- 15) W. L. Becker, R. J. Braun, M. Penev, M. Melaina : Production of Fischer–Tropsch liquid fuels from high temperature solid oxide co–electrolysis units, *Energy*, 47(1), 99–115 (2012)
- 16) M. A. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review, *J. Power Sources*, **203**, 4–16 (2012)
- 17) 東京ガス、一般ガス供給約款(http://home.tokyogas.co.jp/gas/ryokin/yakkan/pdf/ippan_tokyo. pdf)
- 18) 東京ガス、都市ガスの種類・熱量・圧力・成分(http:// home.tokyo-gas.co.jp/gas/userguide/shurui.html)
- E4tech Sarl, Element Energy (UK), Development of Water Electrolysis in the European Union Final Report, February (2014)
- 20) 産業技術総合開発機構研究評価員会、「水素安全利 用等基盤技術開発 事後評価報告書」、2009、(p34、 http://www.nedo.go.jp/content/100096715.pdf)
- 21) 東芝、固体酸化物電解セルを用いた水素製造システム及び電力貯蔵システム、東芝レビュー、71(5)、 41-45 (2016)
- 22) 電力中央研究所報告、固体酸化物形電解セルを用 いた水蒸気電解特性-300Nm³/hの水素製造シス テムの効率-、研究報告:Q09008、(http://criepi. denken.or.jp/jp/kenkikaku/report/download/nRqf toFkkGapvMNgoY9UejCOF9L83O9q/report.pdf)
- 23) A. D. Tevebaugh, E. J. Cairns, "Carbon Deposition Boundaries in the CHO System at Several Pressures", J. Chem. Eng. Data, 10, 359–362 (1965)