

火力発電所排ガスを利用した共電解形 SOEC システムの効率解析

Efficiency of Co-electrolytic SOEC System Using Exhaust Gas from a Thermal Power Plant

北川 裕也^{*1}、水澤 竜也^{*2}、前田 厚史^{*3}、荒木 拓人^{*4}、森 昌史^{*5}

Yuya Kitagawa^{*1}, Tatsuya Mizusawa^{*2}, Atsushi Maeda^{*3}, Takuto Araki^{*4}, Masashi Mori^{*5}

^{*1}横浜国立大学 工学部

Department of Mechanical Engineering, Yokohama National University

^{*2}横浜国立大学 大学院工学府 (現 富士電機株)

Department of Systems Integration, Graduate School of Mechanical Engineering,

Yokohama National University (Presence affiliation : Fuji Electric Co., Ltd.)

^{*3}横浜国立大学 大学院工学府

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

^{*4}横浜国立大学 大学院工学研究院

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

^{*5}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：固体酸化物形電解セル (SOEC : Solid Oxide Electrolysis Cell) は、500℃以上の高温条件下で水蒸気と二酸化炭素を同時に電気分解 (共電解) し、水素と一酸化炭素に変換できる。本研究では、SOEC 共電解を利用し、火力発電所の排ガスを供給ガスとした水素・一酸化炭素製造システムとその製造ガスからメタンを合成するメタン製造システムのエネルギー効率を試算した。電解電圧をサーモニュートラル電圧とした定常サイクル計算の結果より、火力発電所の排ガスに含まれる未利用熱、残留窒素および残留酸素の影響について、次の結果を得た。未利用熱を水蒸気発生器の熱源とすることで、システムの効率を高めることができる。残留酸素は SOEC 保護の点からセル前段で還元する必要があり、これに用いる水素や一酸化炭素の消費はエネルギー効率の低下要因となり得るが、残留酸素濃度 40mol% 以下では酸素還元に伴う発生熱が供給ガスの予熱に使用でき、効率低下が緩和される。また、残留窒素をシステム入口で分離せずに用いた場合、システムの大規模化や貯蔵ガスの純度低下の要因にもなるため、残留窒素は分離することが望ましいと考えられる。残留窒素の分離に圧力変動吸着装置 (PSA) を用いた場合の効率試算では、システム前段で排ガスから残留窒素を分離することにより、後段で分離するよりも PSA の圧縮比が小さくなることから分離動力を抑えられ、エネルギー効率は向上した。

Abstract : Solid oxide electrolysis cells (SOECs) can convert carbon dioxide and steam into hydrogen and carbon monoxide under high temperatures. In this study, we have designed co-electrolytic SOEC systems producing methane, hydrogen and carbon monoxide from steam and carbon dioxide. Energy efficiencies of these systems were calculated under the thermo-neutral voltage condition by the steady cycle analysis. The issues concerning residual heat, residual oxygen and residual nitrogen in the exhaust gas from the power plants are clarified. The residual heat could be utilized as the heat source of the steam generator, then the efficiency could be improved with residual heat. The residual oxygen contents need to be reduced using hydrogen or carbon monoxide to prevent SOEC degradation, and consumption of these gases cause reductions in system efficiency. However, the efficiency of the system with residual oxygen did not decrease significantly with O₂ concentration of 40 mol% or less. For the residual nitrogen, it would become a factor to increase the size of the system and decrease the purity of the stored gas when the residual nitrogen is used without being separated. By separating nitrogen from the exhaust gas at the inlet of the system, separation power can be suppressed, and system efficiency was higher than separation at the outlet of the system due to difference in Pressure Swing Adsorption (PSA) compression ratio.

Key Words : Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs), Co-electrolysis, Methanation system, Power to gas, Cycle calculation

1. 緒言

気候変動問題解決に向けた世界共通の長期目標として、産業革命以降の平均温度上昇を2℃未満に抑えることを定めたパリ協定が2015年に締結された¹⁾。日本は省エネルギーや低炭素エネルギー技術への転換により、温室効果ガスの排出を2030年度までに2013年度比で26%（約10億4200万t-CO₂）を水準とする内容の約束草案を国連気候変動条約事務局に提出している²⁾。この26%の削減目標のうち、21.9%分がエネルギー起源の二酸化炭素として割り当てられている。

電気事業においては、2015年時点で日本のCO₂総排出量12億2700万t-CO₂のうち4億4100万t-CO₂を発生させている³⁾。CO₂排出量が多い石炭火力発電（平均排出量：943 g-CO₂/kWh）を全て天然ガス火力発電（平均排出量430 g-CO₂/kWh）⁴⁾に置き換えたとしても、2030年の目標の達成は難しい状況にある。そこで、CO₂分離・回収技術⁵⁾・貯留技術⁶⁾が提案されているが、コストや社会の受容性が実用化の大きな課題になっている。

近年、再生可能エネルギーの有効活用およびCO₂再資源化技術として、Power to Gasが注目されている^{7)~9)}。これは、太陽光発電や風力発電で得られた余剰電力により電解セルで水を電解し、一旦水素等のエネルギーキャリアに変換・貯蔵する技術である。このエネルギーキャリアは必要時に燃料電池により発電する、あるいは都市ガス配管に供給し、熱利用することが検討されている¹⁰⁾。

電解セルには主なものにアルカリ形、固体高分子形および固体酸化物形がある。この中で、固体酸化物形電解セル（SOEC）は、水蒸気だけでなくCO₂も分解（共電解）できる特徴をもつ。我々は、CO₂再資源化の視点からメタン含有燃料を製造する共電解システムを提案し、その効率を報告した^{10), 11)}。火力発電所のようなCO₂の大量排出は環境への影響が大きく、再燃料化・再資源化を検討する上で大変重要である。

火力発電所からの排ガス成分については、空気燃焼の石炭焚きプラントの場合、CO₂：13vol%、O₂：4vol%、N₂：71vol%、H₂O：12vol%と報告されている¹²⁾。また、酸素燃焼を用いた火力発電の開発が進んでおり、あらかじめ石炭の燃焼に用いる空気から窒素を分離し、酸素の燃焼で火力発電を運転することによって、処理しやすい高濃度のCO₂を排ガスとして回収することができる。酸素燃焼の石炭焚きプラントの場合、排ガス成分については、CO₂：97vol%、O₂：3vol%と報告されている¹³⁾。また、排ガスからは300℃程度までの未利用熱が得られる可能性がある¹⁴⁾。

従って、本研究では、空気燃焼および酸素燃焼の石炭火力発電所から得られるCO₂を用いることを想定した共電解システムを設計し、排ガスにおける未利用熱・残留酸素および残留窒素がエネルギー効率に与える影響について検討した。

2. 共電解形 SOEC システムと計算手法

本研究では、共電解により排ガスからH₂とCOまで合成する「水素・一酸化炭素製造システム」と排ガスからCH₄まで合成する「メタン製造システム」を対象とした。そして、1) 排ガス中における未利用熱、残留酸素が水素・一酸化炭素製造システムおよびメタン製造システムの効率へ与える影響、2) 排ガス中の残留窒素がメタン製造システムの効率へ与える影響を検討した。図1に共電解形SOECを利用した水素・一酸化炭素製造システム、図2に共電解形SOECを利用したメタン製造システムを示す。図1、図2には一例として、基準条件（供給ガス条件：温度25℃、酸素濃度0mol%、窒素濃度0mol%）における流量、温度、エネルギーなどのサイクル計算結果を記載した。システム計算は、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い、反応は平衡に達していると仮定した。理想気体を仮定し、ガス種濃度についてはmol%を用いた。また、システムのスケールをおおむね300Nm³以上を対象とし、ホットゾーンからの熱損失は十分に小さいとした。

2.1 エネルギー効率

エネルギー効率は、高位発熱量（HHV：High Heat Value）基準で、(a) 外部からの熱供給を含んだ効率（ η_{total} ）、(b) 電力供給のみの効率（ $\eta_{electric}$ ）で評価し、以下の式(1)～式(3)より求めた。式(1)、式(3)では、貯蔵ガスの燃焼熱を25℃、常圧基準で計算した。また、エネルギーキャリアとしての利用を念頭にH₂やCOの ΔH_r も含むものとした。ただし、システム後段で圧力変動吸着装置（PSA）を用いて窒素混合ガスからCH₄を分離する際にはメタンのみの燃焼熱 ΔH_r を考慮した。

$$\eta_{total} = \frac{-\sum_i \dot{m}_i \Delta H_{ri}}{L_{supply} + Q_{supply}} \quad (1)$$

$$Q_{supply} = \sum_i \dot{m}_i \int_{T_{std}}^{T_{sup}} C_{p,i} dT + \sum_i \dot{m}_i \Delta H_{lv} \quad (2)$$

$$\eta_{electric} = \frac{-\sum_i \dot{m}_i \Delta H_{ri}}{L_{supply}} \quad (3)$$

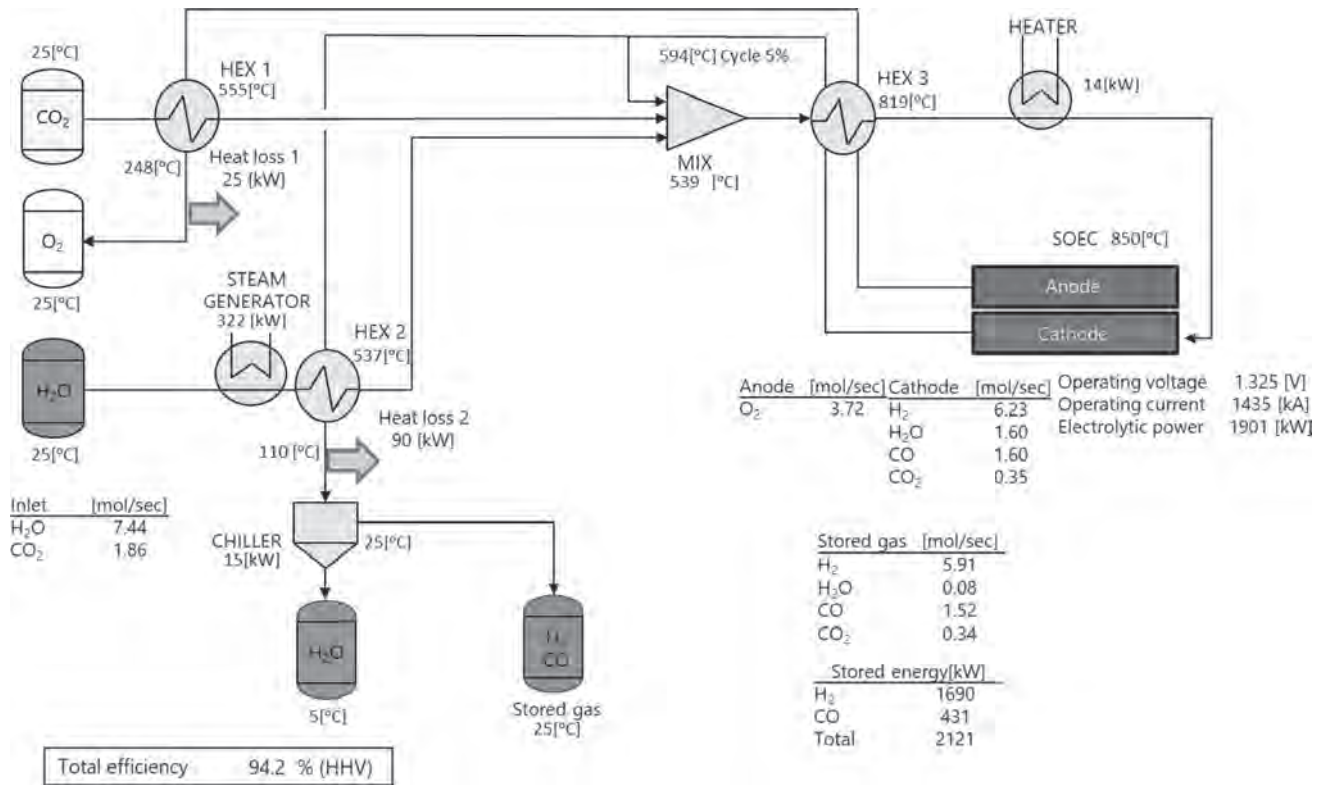


図1 共電解形SOECを利用した水素・一酸化炭素製造システムと基準条件における計算結果

Fig. 1 H₂ and CO production system using co-electrolytic SOEC and results of cycle analysis under the standard condition.

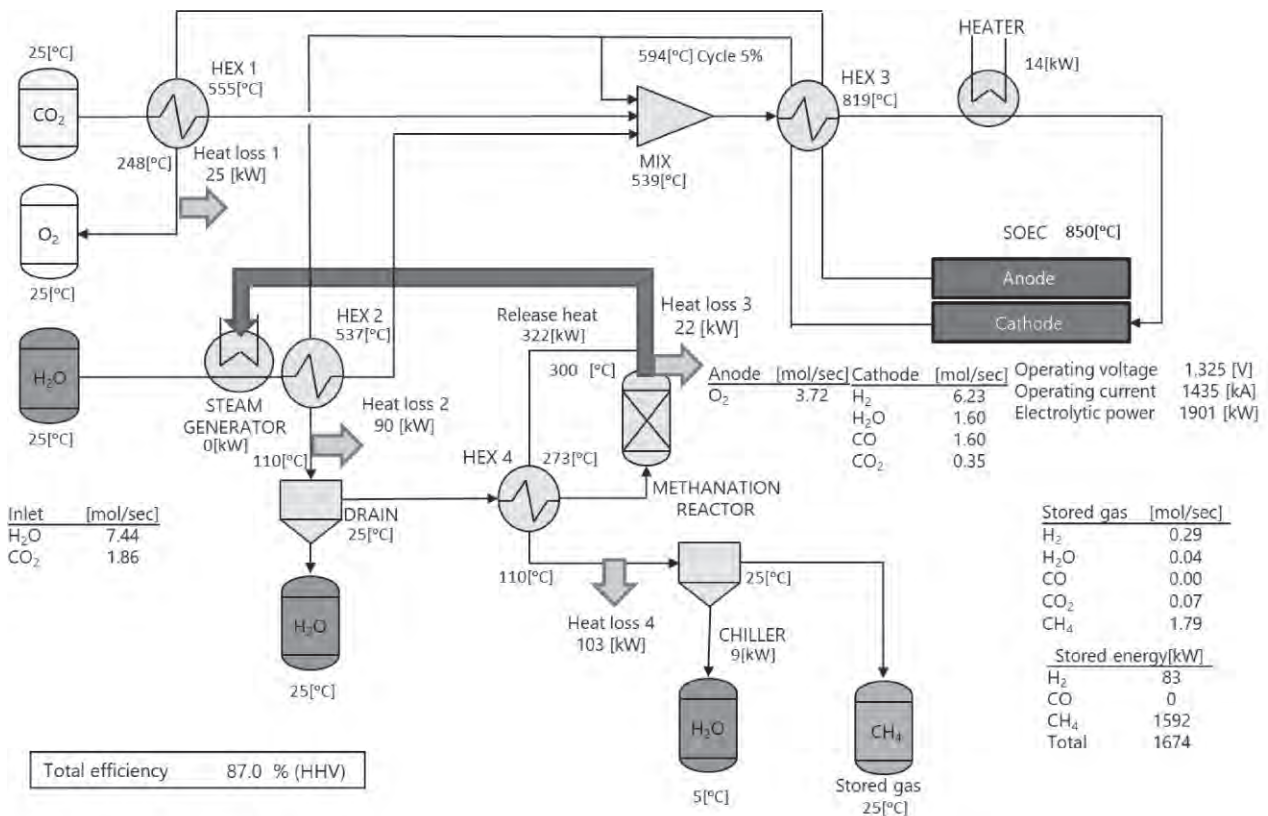


図2 共電解形SOECを利用したメタン製造システムと基準条件における計算結果

Fig. 2 CH₄ production system using co-electrolytic SOEC and results of cycle analysis under the standard condition.

ΔH_r ：貯蔵ガスと酸素との燃焼熱 [J/mol]、 $\dot{m}$ ：モル流量 [mol/sec]、 L_{supply} ：供給電力 [W]、 Q_{supply} ：未利用熱からの供給熱量 [W]、 ΔH_{iv} ：供給ガスの潜熱 [J/mol]、 C_p ：定圧比熱 [J/mol K]、 T ：温度 [K]、添え字 i ：化学種、std：基準温度、sup：供給ガス温度

2.2 共電解システムの構成要素

電解電圧は電解槽温度一定のサーモニュートラル電圧を仮定した¹⁰⁾。メタン製造システムは、①水蒸気と CO_2 を共電解して H_2 と CO を製造する電解部と、② CH_4 の合成・分離・貯蔵部で構成される。表 1 に計算に用いた水素・一酸化炭素製造システムとメタン製造システムの各要素における温度条件、表 2 に水素・一酸化炭素製造システムとメタン製造システムの各要素における計算条件をまとめた。

表 1 共電解形 SOEC システムの各構成要素における温度条件
Table 1 Calculation conditions of temperatures in the co-electrolytic SOEC system.

Locations	Temperature [°C]
Supplied gas	25
Co-electrolyzer	850
Outlet of steam generator	120
Outlet of chiller	5
Methanation reactor	300
Stored gas temperature	25

表 2 共電解形 SOEC システムの各要素における計算条件^{15)–17)}
Table 2 Calculation conditions of components in the co-electrolytic SOEC system.

Parameters	Values	Units
Temperature efficiency	90	[%]
Supplied gas utilization	80	[%]
O_2 generation rate	300	[Nm ³ /h]
Coefficient of power	1.0	[-]
Current efficiency	100	[%]
CH_4 PSA recovery rate	95	[%]
CO_2 PSA recovery rate	90	[%]
Adiabatic efficiency	80	[%]
Machine efficiency	90	[%]
Motor efficiency	90	[%]
CH_4 PSA adsorption pressure	0.30	[MPa]
CH_4 PSA recovery pressure	0.09	[MPa]
CO_2 PSA adsorption pressure	0.11	[MPa]
CO_2 PSA recovery pressure	0.01	[MPa]

a) SOEC 電解槽の電解電圧

電解槽における反応は、式 (4) の水蒸気電解反応、式 (5) の二酸化炭素電解反応および式 (6) の水性シフト反応を考慮した。電解槽のカソード側出口ガスは水蒸気、 H_2 、 CO_2 、 CO の混合ガス、アノード側出口ガスは O_2 となる。



水蒸気と CO_2 の電解割合については、測定が難しく詳細な報告は無い。これは、式 (4) と式 (5) の反応に加え、カソード中の Ni が触媒になり、電解槽中の未電解 CO_2 と電解で得られた H_2 から式 (6) の水性シフト反応により CO が得られるからである。本計算では、電解槽内部の水性シフト反応は十分に速く平衡に達し、電解割合は影響しないと仮定した。その結果、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）および温度で決まる。

電解槽の電解電圧は式 (7) より求めた。電解電流については酸素生成量 300 Nm³/h と供給ガスの利用率 80% として式 (8) から求めた。また、式 (7) で用いた各化学種のエンタルピー変化 ΔH_i は式 (9) より求めた。

$$IV = \sum_i \dot{m}_{\text{out},i} \Delta H_i - \sum_i \dot{m}_{\text{in},i} \Delta H_i \quad (7)$$

$$\frac{I}{2F} = (\dot{m}_{\text{H}_2\text{O supply}} + \dot{m}_{\text{CO}_2\text{ supply}}) \times U_f \quad (8)$$

$$\Delta H_i = \Delta_f H_i^\circ + \int C_{p,i} dT \quad (9)$$

I ：電解電流 [A]、 V ：電解電圧 [V]、 ΔH ：エンタルピー変化 [J/mol]、 F ：ファラデー定数、 $\Delta_f H^\circ$ ：標準生成エンタルピー変化 [J/mol]、 U_f ：供給ガス利用率

b) 熱交換器

熱交換器は対向流型とし、温度効率の上限値を 90% と仮定した¹⁵⁾。本計算では、図 1、図 2 に示すように、供給ガスを昇温する熱交換器 (HEX 1)、水蒸気発生器出口の水蒸気を昇温する熱交換器 (HEX 2)、電解槽出口ガスの排熱を電解槽の予熱に利用した熱交換器 (HEX 3)、を設けた。なお、メタン製造システムでは、メタン生成器の発熱量を熱交換器 (HEX 4) で回収し、製造ガスの昇温に利用するとした。

c) 供給ガス

25℃の水を水蒸気発生器 (STEAM GENERATOR) に供給し、熱交換器で昇温した後に、水蒸気と CO₂ を混合した。CO₂ 供給量は、S/C (Steam carbon ratio) = 4.0 とした。式(10)の水性ガス化反応、式(11)のメタン分解反応、(12)式のブドワール反応を考慮し、特に炭素析出条件の厳しいメタン反応器出口 (300℃) においても、C-H-O 三元状態図から炭素析出が発生しないことを確認した^{18), 19)}。



d) 混合器

高温で水蒸気と CO₂ のみを電解した場合、カソード中の Ni が酸化され、電極の性能低下を引き起こす可能性がある。そのため、共電解後の還元ガス (H₂、水蒸気、CO₂、CO) のうち 5 mol% を循環させるシステムとした。さらに、O₂ を含むガスを供給するシステムの場合、上記 5 mol% の循環量に加え、残留酸素モル量に対して 1.1 倍に相当するモル量の還元ガス (H₂、CO) を含むガスを循環させ、残留酸素を還元するとした。循環させたガスは図 1、図 2 に示す混合器 (MIX) で供給ガスと混合した。

e) 冷却器、ドレン

水分を多く含むガスを貯蔵する場合、水蒸気が凝縮し、容器腐食の原因となる。そのため、図 1、図 2 に示すように、タンクの前段に冷却器 (CHILLER) を設け、製造ガスを 5℃ まで冷却して飽和水蒸気量の 0.9% まで水分を減らし、貯蔵するとした。また、メタン生成量を平衡論的に増加させるために、ドレン (DRAIN) をメタン生成器入口に設置し、貯蔵ガスを 25℃ に冷却して 3.1% まで脱水した。冷却器、

およびドレンの動力は成績係数 COP = 1.0 として算出した。

f) メタン生成器

メタン生成器では式(13)のメタン生成反応と式(6)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、図 2 に示すように、メタン生成器入口の予熱 (HEX 3 から METHANATHON REACTOR まで) と水蒸気発生器 (STEAM GENERATOR) の熱源として利用し、このエネルギー収支は式(14)で表される。メタン生成器からの発熱が水蒸気発生器の必要熱量を超える場合、排熱 (Heat loss 3) としてシステム外に放出した。



$$Q_{\text{methanation}} + Q_{\text{shift}} = \sum_i \dot{m}_i \Delta H_i \int_{T_{in}}^{T_{out}} C_{pi} dT + Q_{\text{steam}} + Q_{\text{loss}} \quad (14)$$

$Q_{\text{methanation}}$: メタン生成反応熱 [W]、 Q_{shift} : シフト反応熱 [W]、 Q_{steam} : 水蒸気発生器の熱源 [W]、 Q_{loss} : メタン生成器からの排熱 (Heat loss 3) [W]、 T_{in} : メタン生成器入口の熱交換器 (HEX 3) における低温側出口温度 [K]、 T_{out} : メタン生成器の温度 [K]

g) 圧力変動吸着装置

供給・製造ガス中の N₂ 分離には、PSA を用いた。図 3 にメタン製造システム供給口の混合ガス (CO₂、N₂) から CO₂ を分離する PSA システム、図 4 にメタン製造システム出口の混合ガス (CH₄、H₂、H₂O、CO、CO₂、N₂) から CH₄ を分離する PSA システムを示す。

PSA 法では、分離回収動力のほとんどが圧縮機械 (ブロワ、コンプレッサおよび真空ポンプ) の動力である¹⁷⁾。圧縮機械出口温度は断熱効率 η_c を考慮した断熱変化とし、圧縮機械の運転に必要な動力は式(15)と式(16)を用い

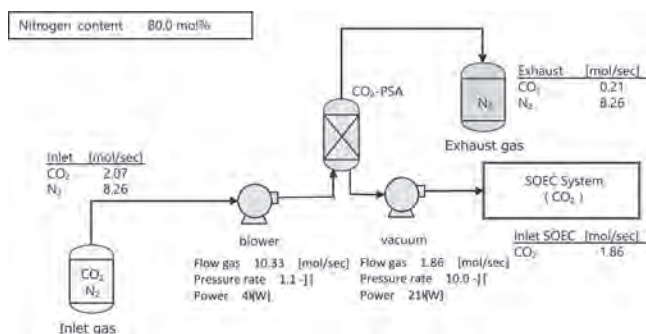


図3 CO₂分離PSAシステム
Fig. 3 CO₂ separation PSA system.

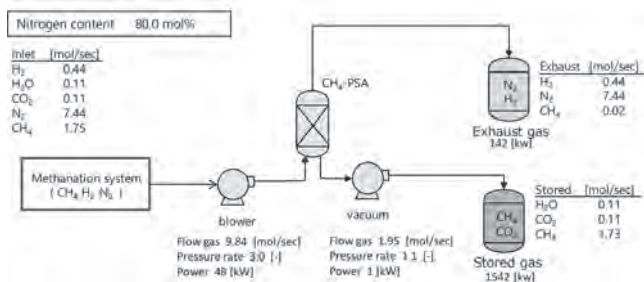


図4 CH₄分離PSAシステム
Fig. 4 CH₄ separation PSA system.

計算した。機械効率 η_{mac} とモータ効率 η_{mot} はそれぞれ 0.9 とした。混合流体の比熱は化学種のモル分率により重みづけした。

$$T_{out} = T_{in} + \frac{T_{in}}{\eta_c} \left(\left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{R}{\sum y_i C_{p,i}}} - 1 \right) \quad (15)$$

$$L_{com} = \frac{\sum m_i C_{p,i}}{\eta_{mac} \eta_{mot}} (T_{out} - T_{in}) \quad (16)$$

L_{com} : 圧縮機械動力 [W]、 y : モル分率、 C_p : 定圧比熱 [J/mol K]、 R : 気体定数 [J/K mol]、 P : 圧力 [Pa]、 η_c : 断熱効率、 η_{mac} : 機械効率、 η_{mot} : モータ効率、添え字 in : 圧縮機械入口、out : 圧縮機械出口

3. 結果および考察

3.1 基本システムの解析結果

基準条件でのシステムのエネルギー効率は、水素・一酸化炭素製造システムが 94.2% (HHV) であり、メタン製造システムが 87.0% (HHV) であった。

図 5 に水素・一酸化炭素製造システムとメタン製造システムにおけるエネルギー収支を示す。水素・一酸化炭素製造システムの供給エネルギーに占める各要素の割合は、電解電力 84.5%、水蒸気発生器 14.3%、加熱器 0.6%、冷却器 0.7% であった。貯蔵ガスの燃焼熱に占める各要素の割合は、 H_2 と CO それぞれ 75.1% と 19.1% であり、熱損失は 5.8% となった。一方、メタン製造システムの供給エネルギーに占める各要素の割合は、電解電力 98.8%、加熱器 0.7%、冷却器 0.5% であった。貯蔵ガスの燃焼熱に占める各要素の割合は、 CH_4 、 H_2 および CO がそれぞれ

82.8%、4.3% および 0.1% 以下であり、熱損失は 12.9% であった。

水素・一酸化炭素製造システムと比較し、メタン製造システムの効率が低い理由は、メタン生成反応は発熱反応であり、その発熱の全量をシステム内で利用できないためである。図 2 に示すように、322kW のメタン生成器発熱の一部は、水蒸気発生器の熱源として供給できる。一方で、メタン生成器後段の排熱回収用熱交換器 (HEX 4) で回収しきれなかった熱は、排熱としてシステム外に放出することになる。この熱は 103kW であり、供給エネルギーの 5.4% にあたる。

3.2 未利用熱がエネルギー効率に与える影響

火力発電所の排ガス中の未利用熱がエネルギー効率に与える影響について議論するため、 CO_2 と水または水蒸気の供給温度を 25℃～300℃ としたシステムのサイクル計算を行った。

図 6 に水素・一酸化炭素製造システムにおける未利用熱による供給ガス温度と効率を示す。基準条件の供給ガス温度 25℃ の場合、式 (3) で定義した $\eta_{electric}$ は 94.2% であった。このエネルギー効率は未利用熱による供給温度の上昇とともに微増し、蒸気の供給が可能となる 100℃ で急激に増加した。100℃ 以上では再び微増し、供給ガス温度 300℃ では効率 110.2% となった。特に 100℃ 以上で効率が増加したのは、基準条件 (25℃) で全供給エネルギーの 14.3% に相当する 322kW 必要であった水蒸気発生器へのエネルギー供給が不要になったためである。また、温度加熱器 (HEATER) への電力供給は、基準条件で 14kW であったが、供給ガス温度 300℃ においても熱交換器の温

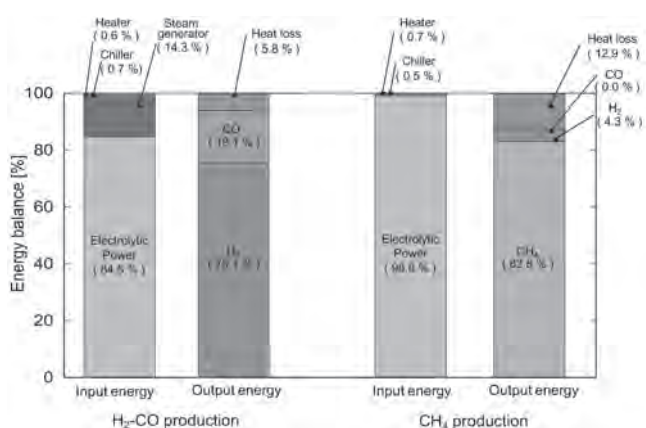


図 5 水素・一酸化炭素製造システムとメタン製造システムのエネルギー収支

Fig. 5 Energy balances of H_2 -CO production system and CH_4 production system.

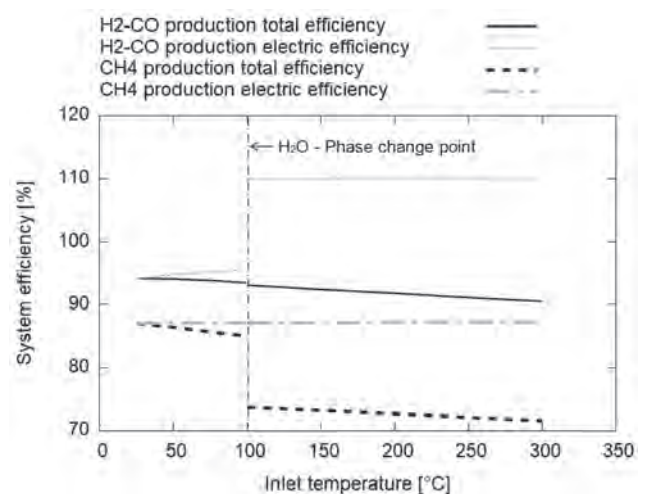


図 6 供給ガスの温度とエネルギー効率の関係
Fig. 6 Relationship between supplied gas temperature and the system efficiency.

度効率の制限から 9 kW と僅かな変化であった。

一方 η_{total} は、供給ガス温度 25℃ の場合では η_{electric} と等しく 94.2% であり、未利用熱温度の上昇とともに微減し、供給ガス温度 300℃ の場合、効率 90.5% となった。この理由は、定義した式 (1) より、未利用熱がシステム投入エネルギーに加算されることにより、システム内で熱回収量が少なくなることによる。図 1 において、供給ガス温度 25℃ の場合、熱損失 (Heat loss 2) が全供給エネルギーの 4.0% に相当する 90 kW であるのに対して、供給ガス温度 300℃ の場合は、全供給エネルギーの 6.9% に相当する 161 kW がシステム外部に放出されることとなった。

図 6 にはメタン製造システムにおける未利用熱温度ごとの効率も示した。 η_{electric} は、未利用熱温度が上昇しても、基準条件の結果である 87.0% からほとんど上昇せず、供給ガス温度 300℃ では効率 87.2% となった。これは、メタン製造システムでは、基準条件においてもメタン生成器からの発熱によって水蒸気生成器での必要熱をおおむね賄っており、未利用熱を有効に利用できなかったためである。

一方 η_{total} に関しては、基準条件から未利用熱温度の上昇とともに微減し、100℃ で大きく減少した。さらに 100℃ 以上でも減少傾向は続き、供給ガス温度 300℃ では、効率 71.6% となった。この理由は、水素・一酸化炭素製造システムと同様に未利用熱がシステム投入エネルギーに加算されることで、システム内で発生する熱の回収量が少なくなるためである。水蒸気生成器からの熱損失 (Heat loss 2) に水素・一酸化炭素製造システムと同様の増加傾向が見られた。加えて、メタン生成器からの熱損失 (Heat loss 3) においても、供給ガス温度 25℃ の場合、全供給エネルギーの 1.1% に相当する 22 kW であるのに対して、供給ガス温度 300℃ の場合は、全供給エネルギーの 14.7% に相当する 343 kW がシステム外部に放出されることとなった。

以上より、水素・一酸化炭素製造システムでは、水蒸気発生器の吸熱量が大きいと、特に 100℃ 以上で未利用熱を有効に利用できることがわかる。一方、メタン製造システムではメタン生成器の発熱のため、未利用熱をシステムで有効に利用できる度合いは小さかった。

3.3 残留酸素がエネルギー効率に与える影響

火力発電所の排ガス中の残留酸素がエネルギー効率に与える影響について議論するため、供給ガス中に酸素を含む条件でのサイクル計算を行った。このシステムでは、電解槽の前に設置した燃焼器で酸素を還元し、発生する熱をガスの予熱や水蒸気発生器の熱源として利用している。

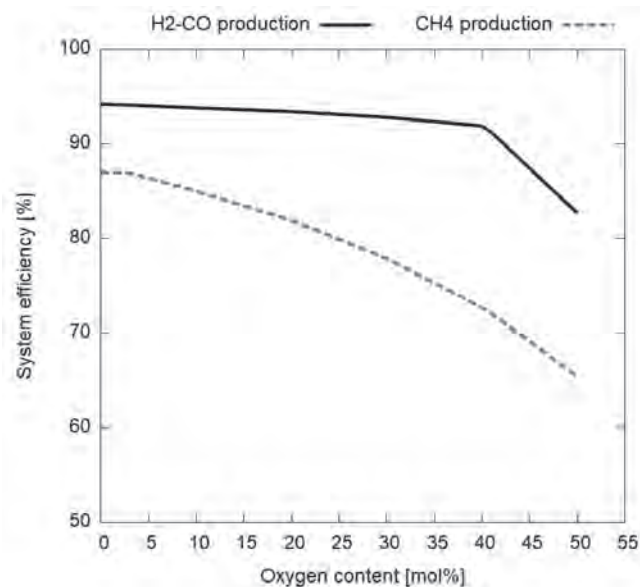


図 7 供給ガス中の酸素濃度とエネルギー効率の関係
Fig. 7 Relationship between oxygen content in the supplied gas and the system efficiency.

図 7 に、水素・一酸化炭素製造システムおよびメタン製造システムにおける供給ガス中の酸素濃度と効率の関係を示す。水素・一酸化炭素製造システムにおいて、供給ガス中の酸素濃度 0 mol% および 40 mol% の場合、効率はそれぞれ 94.2% と 91.9% であり、2.3% pt の減少に抑えられた。しかしながら、酸素濃度 41 mol% から 50 mol% の間では効率は 91.2% から 82.7% まで 8.5% pt と大きく低下した。

水素・一酸化炭素製造システムにおいて、酸素濃度 0 mol% から 40 mol% の範囲まで効率が大きく低下しない理由は、燃焼器の熱で加熱器および水蒸気発生器に必要な熱を賄えるためである。しかしながら、酸素濃度 41 mol% 以上の場合、燃焼器の熱量が水蒸気発生器に必要な熱量よりも大きくなり、システム外に放出せざるを得ず、効率は低下した。この結果から、空気燃焼および酸素燃焼を用いた火力発電所の排ガス成分では、効率がほとんど低下しないことがわかった。

一方、メタン製造システムにおいては、供給ガス中の酸素濃度 0 mol% および酸素濃度 3 mol% で、効率は 87.0% と 86.9% であり、この範囲では 0.1% pt と効率低下は小さいが、それ以上では酸素濃度 50 mol% で 65.4% と 21.6% pt の大きな減少となった。これはメタン製造システムでは、酸素濃度 3 mol% までは燃焼器の熱で加熱器と水蒸気発生器に必要な熱を賄うことができるが、それ以上の濃度では燃焼器の熱がシステム外に放出されることになるためである。

3.4 残留窒素がエネルギー効率に与える影響

火力発電所の排ガス中の残留窒素がメタン製造システムの効率に与える影響について議論するため、供給ガス中に窒素を含む条件について、①窒素を分離しないケース②窒素をシステムへ供給する前に分離するケースおよび③メタン貯蔵直前に窒素を分離するケースの計算を行った。なお、窒素分離の最適な手法については、製造ガスの利用目的に応じて異なるため、本稿では再生可能エネルギーをエネルギーキャリアの形で貯蔵することを目的としたメタン製造システムに限定して議論することとした。図8にメタン製造システムにおける供給ガス中の窒素濃度と効率の関係を示す。

窒素を分離しないケースでは、供給ガス中の窒素濃度 0 mol % および窒素濃度 80 mol % で、効率は 87.0 % と 82.7 % であり、窒素濃度 0 mol % から 80 mol % の範囲で 4.3%pt 効率が低下した。これは図2において、窒素濃度増加に伴い供給ガスの流量が大きくなり、熱損失 (Heat loss 1) が増加したためである。

システム前段で窒素を分離するケースでは、窒素濃度 0 mol % の場合でも PSA の圧縮機は動かすこととしたため、効率 86.1 % と窒素分離を考慮しない場合よりも 0.9%pt 効率が低下した。ただし、図3に示すように、CO₂ 分離 PSA ではコンプレッサの圧縮比が 1.1 と小さいため、窒素濃度の上昇に対する動力の増加は少ない。そのため、窒素濃度 80 mol % でも効率 85.9 % と、窒素濃度 0 mol % に対して 0.2%pt の効率低下に止まり、効率への影響は小さ

かった。

一方、システム後段で窒素分離するケースでは、窒素濃度 0 mol % の場合においても窒素分離を考慮しないケースの効率 87.0 % に対して、81.4 % と 5.6%pt の低下がみられた。これは図4に示すように、システム後段で窒素分離するケースで用いる CH₄ 分離 PSA コンプレッサは圧縮比が 3.0 と大きいことに起因する。また、CH₄ 分離 PSA では H₂ を回収できず、N₂ と H₂ の混合ガスから H₂ を回収するには H₂ 分離 PSA がさらに必要となる。本システムでは、排気ガス (Exhaust gas) 中の H₂ を N₂ とともにそのまま排気するとしたため、窒素濃度 0 mol % においては、供給エネルギーの 4.3 % に相当する 83kW の H₂ の燃焼熱を利用できなくなり、効率の低下をもたらした。さらに、システム後段で窒素分離するケースでは、窒素濃度の増加に伴い窒素濃度 80 mol % で効率 73.9 % と窒素濃度 0 mol % に対して、7.5%pt の低下となった。この理由は、1) 窒素分離を考慮しないケースと同様の熱損失の増加、2) 窒素流量の増加による圧縮機動力の増加、3) メタン生成器での反応平衡が偏り、メタン生成量減少による水素排出量の増加に関係する。

以上を踏まえると、排ガス中の残留窒素が少ない場合、窒素を分離しないケースでも残留窒素がエネルギー効率へ与える影響が小さいことから、窒素分離工程の必要性は、製造ガスの要求純度と設備投資を含めて検討する必要がある。一方、残留窒素が多い場合、流量の増加に伴い熱交換器や配管の規模、SOEC 電解槽の濃度過電圧が大きくなり、設備投資の負担が大きくなることや、効率的な輸送や貯蔵および製造ガスの燃料化・工業原料化には、体積エネルギー密度や純度を高めることが不可欠であることから、窒素の分離を検討する必要がある。特に、窒素分離したガスを製造する場合、システム後段で分離するケースの効率低下は大きく、システム前段で窒素を分離することが望ましいといえる。

4. 結言

火力発電所の排ガスを用いることを想定し、共電解形 SOEC を利用した水素・一酸化炭素製造システムとメタン製造システムのエネルギー効率を議論した。SOEC の運転温度を 850℃ とし、供給ガス (S/C = 4.0、25℃) に窒素や酸素を含まない条件において、水素・一酸化炭素製造システムの効率は 94.2 % であった。また、メタン製造システムの効率は 87.0 % であった。

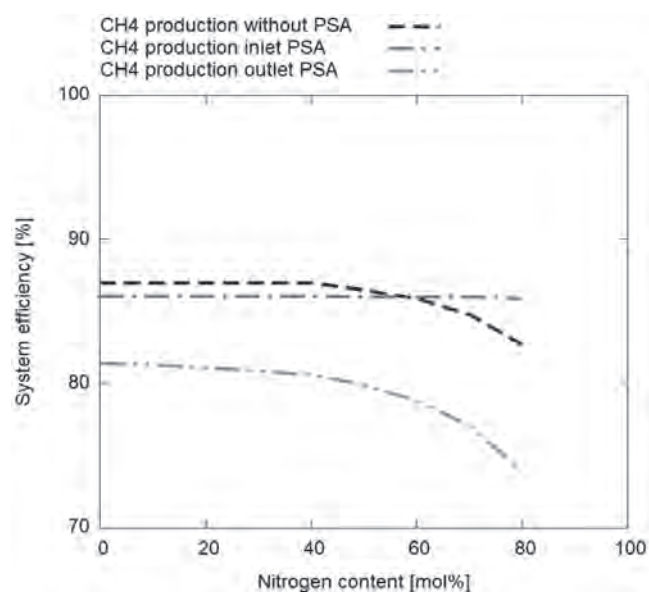


図8 供給ガス中の窒素濃度とエネルギー効率の関係

Fig. 8 Relationship between nitrogen content in the supplied gas and the system efficiency.

1) 未利用熱がエネルギー効率に与える影響

水素・一酸化炭素製造システムでは供給ガスのもつ熱量を利用できるため、特に未利用熱温度 100℃以上の領域でエネルギー効率が上昇した。一方、メタン製造システムでは、メタン生成反応が発熱反応であり基準条件においても熱過剰であるため、未利用熱の供給によるエネルギー効率改善は認められなかった。

2) 残留酸素がエネルギー効率に与える影響

水素・一酸化炭素製造システムでは、供給ガスの酸素濃度 40mol%以下では、酸素除去に伴う発熱を供給ガスの予熱に使用できる。そのため、残留酸素濃度 0mol%のケースから 40mol%のケースの間でのエネルギー効率の低下幅は 2.3%pt と小さかった。

一方、メタン製造システムでは、供給ガスの予熱にメタンの生成熱を利用することから、酸素除去に伴う発熱は利用できない。そのため、残留酸素濃度 0mol%のケースから 50mol%のケースの間での、エネルギー効率の低下幅は 21.6%pt と大きかった。ただし、残留酸素濃度 3mol%までは酸素除去に伴う発熱を、メタン生成反応よりも温度域の高い電解槽の予熱に利用できるためエネルギー効率の低下幅は 0.1%pt にとどまった。

このため、どちらのシステムにおいても空気燃焼石炭焚きプラントの 4vol%、酸素燃焼石炭焚きプラントの 3vol%程度の残留酸素では^{12), 13)}、エネルギー効率の低下は非常に少ないと考えられる。

3) 残留窒素がエネルギー効率に与える影響

残留窒素を排ガス・貯蔵ガスのどちらからも分離しない場合、供給ガスの窒素濃度増加に伴い、エネルギー効率は低下する。一方で、残留窒素の分離に PSA を用いた場合は、エネルギー効率は PSA の動力分だけ低下する。ただし、システム前段で排ガスから残留窒素を分離することにより、後段で貯蔵ガスから分離するよりも PSA の圧縮比が小さくなることから分離動力を抑えられ、エネルギー効率は向上した。

参考文献

- 1) United Nations : Report of the Conference of the Parties on its twenty-first session, held in Paris from 30 November to 13 December 2015, 1-36 (2016)
- 2) 経済産業省編:「平成27年度エネルギーに関する年次報告(エネルギー白書2016)」109-137 (2016)
- 3) 環境省、温室効果ガス排出量の算定結果([http://](http://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg-mrv/emissions/results/index.html)

www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg-mrv/emissions/results/index.html)

- 4) 今村栄一、井内正直、坂東茂: 日本における発電技術のライフサイクルCO₂排出量総合評価、電力中央研究所報告Y06 (2016)
- 5) L. Riboldi, O. Bollanda : Evaluating Pressure Swing Adsorption as a CO₂ separation technique in coal-fired power plants, *International Journal of Greenhouse Gas Control* **39**, 1-16 (2015)
- 6) R. Stuart Haszeldine : Carbon Capture and Storage How Green Can Black Be?, *Science*, **325** (5948), 1647-1652 (2009)
- 7) M. Bailera, P. Lisbona, L. M. Romeo, S. Espatolero : Power to Gas Projects review Lab, Pilot and demo plants for strong renewable energy and CO₂, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **69**, 292-312 (2017)
- 8) M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. M. Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb : Renewable Power-to-Gas : A technological and economic review, *Renewable Energy*, **85**, 1371-1390 (2016)
- 9) C. Graves : Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **69**, 292-312 (2017)
- 10) 水澤竜也、荒木拓人、森 昌史、山口十志明、藤代芳伸: 共電解を利用したSOEC型メタン製造システムに関する定常サイクル計算、燃料電池、**14** (4)、81-86 (2015)
- 11) 前田厚史、渡邊憲太郎、荒木拓人、森 昌史: 共電解を利用したSOEC型メタン混合ガスシステムによる製造ガスの都市ガスパイプラインへの供給の検討、燃料電池、**17** (1)、81-89 (2017)
- 12) 平野正樹: CO₂リサイクル技術の開発研究、火力原子力発電、**47** (7)、821-828 (1993)
- 13) 内田輝俊: 酸素燃焼を用いたCO₂を排出しない石炭火力発電所の実現に向けて、火力原子力発電、**47**、101-106 (2014)
- 14) 独立行政法人科学技術振興機構 研究開発戦略センター編:「中低温熱利用の高度化に関する技術調査報告書」、16-25 (2013)
- 15) 化学工学会編:「改訂七版化学工学便覧」、丸善出版株式会社、258-281 (2011)
- 16) 堀岡竜治、安武昭典、朝長成之、高月誠治: 火力発電プラントからのCO₂回収技術の開発、三菱重工技

-
- 報 **35** (6)、406-409 (1998)
- 17) 春名一生：圧力変動吸着法によるガス分離技術、*Journal of the Vacuum Society of Japan*, **43** (12), 1088-1093 (2000)
- 18) G. H. J. Broers, B. W. Treijtel : Carbon deposition boundaries and other constant parameter curves in the triangular representation of C-H-O equilibria with applications to fuel cells, *Advanced Energy Conversion*, **5**, 365-382 (1965)
- 19) Y. Kato, Y. Kojima, S. Yoon : Hydrogen-rich gas production by steam gasification of bio-char characters reaction temperature and steam supply on gas composition and hydrogen gas yield, *Bull Facul Agric Niigata Univ*, **67** (2), 117-124 (2015)