

研究科	環境・エネルギー	氏名	柳澤 拓真	指導 教員	中垣 隆雄
研究指導	エクセルギー工学				
研究 題目	電気化学的部分酸化による電力併産型カーボンリサイクル基幹物質転換に関する研究 ～熱自立型電気化学的部分酸化の性能評価～				

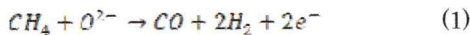
1. 緒言

2050年のカーボンニュートラル実現に向け、化石燃料による発電代替として期待される変動性再生可能エネルギー(VRE)の導入が各国で積極的に進められている。VREの大量導入における本質的課題は時空間的な需給のミスマッチであり、その解消のためには需要を含む調整力の柔軟性向上とともに安価で大量のエネルギー貯蔵技術の開発が必要である。本研究ではカーボンリサイクル技術ロードマップ^[1]における基幹物質として期待されるメタンのC1化学エネルギー貯蔵変換技術に着目しており、メタノール合成プロセスの一部であるメタンからSyngasを得る技術として固体酸化物形燃料電池(SOFC)を用いたメタンの電気化学的部分酸化(EPOx)を研究している。EPOxでは2:1のSyngas組成のため理想的な反応経路を辿ることが可能な点^[2]や、空気を昇圧する必要がなく、酸化物イオンのみをカソードからアノードに透過させるため、ASU設備による酸素分離動力が不要な点、さらには部分酸化のみではエクセルギー損失とかならないメタンと $2\text{H}_2 + \text{CO}$ の標準エクセルギー(それぞれ830.8, 741 kJ/mol)との差分を電力として取り出せる点などの様々なメリットがある。本研究ではEPOxにおけるSyngas製造かつ発電の併産システムとしての性能を明らかにし、熱的に自立した膜分離型反応器としての運転条件を、市販のプロセスシミュレータで検討した。

2. 熱自立型電気化学的部分酸化の概要

2.1. Syngas製造・発電のコプロダクションの特性

EPOxにおけるアノード電解質間の電気化学反応は式(1)の通りとなる。



電流密度の変化に対する単セル出力密度^[3]とSyngas製造質量フラックスについて図1に示す(600 °C)。SOFCを中電流密度域で運転すれば高出力密度を満たす。一方、高電流密度域で運転すれば電気化学反応促進によるSyngasの大量併産が可能である一方で、出力密度低下によるエクセルギー効率の低下に繋がる。

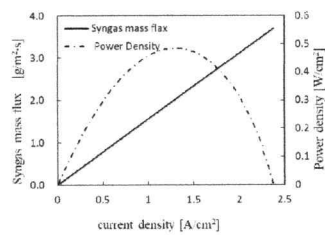


図1 各電流密度における出力密度^[3]とSyngas製造量

2.2. 電気化学的部分酸化の熱力学特性

EPOxには、電気化学反応(式(1))におけるエクセルギー変化の絶対値がエンタルピー変化の絶対値より大きい熱力学的な特徴があり、この差分だけSOFC外部から作動温度の熱を取込むため、熱から電気への変換によるエクセルギー再生が可能となる。EPOxにおける熱取込は、過電圧損失の自己熱再生とSOFC外部からの熱取込の和となる。

2.3. 熱自立運転ポイントの設定

本研究ではシステムを低コストで導入可能とするため、熱的に自立したコンパクトな設計を目指した。EPOxにおいてSOFCの内部抵抗を除いた電圧効率 η [%]における電圧、過電圧損失熱、エクセルギー効率、エクセルギー損失値を図2に示す。SOFCの過電圧損失熱のみで熱自立を達成する場合、

電流密度を高くして η を下げなければならず、 $\eta = 12.1\%$ の極めて低い効率で運転する必要がある。逆にエクセルギー効率を高め、高出力密度運転とするためには、低電流密度域で運転する必要がある。取込熱が不足するため、自己熱再生だけでなくSOFC外部からの熱取込が必要となる。

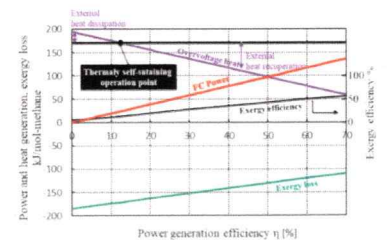


図2 EPOxにおける熱自立運転の条件

3. 熱自立型電気化学的部分酸化の性能評価

3.1. 計算方法

熱取込に改良を加えたシステムのプロセスフローを図3に示す。システムの性能評価には市販のプロセスシミュレーションソフトウェアであるAspen Plusを用いた。将来的なメタノール市場規模予測を基に、SOFC定格出力は5.0 MWとした。熱自立のためのシステムとして、SOFC外部からの熱取込を可能とするためSyngas燃焼器を導入し、ここに投入するSyngasの割合を変更することで、EPOxの取込熱量を調節した。また、SOFCの出口ガスの顕熱を最大限カスケード利用可能とするよう熱交換器を配置した。

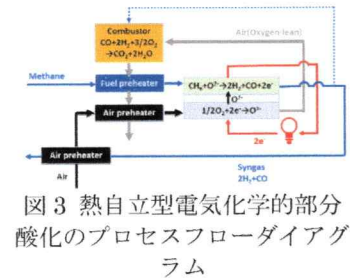


図3 熱自立型電気化学的部分酸化のプロセスフローダイアグラム

EPOx反応だけでなく、メタンの完全酸化による副反応や、それに伴うメタンのNi電極の触媒効果による水蒸気改質や水蒸気のガスシフト反応等を考慮した。SOFCの総発電量を求めるべく、従来研究で作成された電気化学モデル^[4]を用い、スタックの作動温度はSOFC出口温度一定とした。

3.2. 計算結果

本システムにおいて600 °Cで最大出力密度を満たす電流密度域での熱自立運転の状態を図4の熱力学コンパス上に示す。燃焼器へ11.5%のSyngasを投入することで熱自立運転が可能となり、取込熱の42.1%を賄っている。Syngas最終製造量は1.97 kg/sであり、Syngas製造かつ発電システム全体におけるエクセルギー効率は74.2%となった。同様に温度、電流密度、燃焼器へ投入する燃料をパラメータとした性能も評価した。

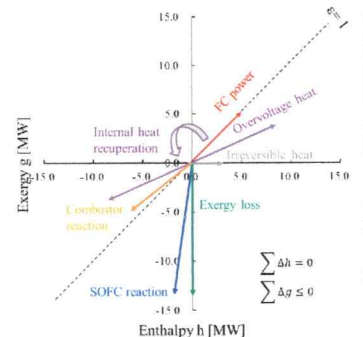


図4 熱自立型電気化学的部分酸化の熱力学コンパス

[1] 資源エネルギー庁, カーボンリサイクル技術ロードマップ, 2021
 [2] Ruoshui Ma, Bang Xu, et al. Catalysis Today 338, 18-30, 2019
 [3] 細山 圭介, 早稲田大学修士論文, 2013年度
 [4] 尾関高行, 早稲田大学修士論文, 2008年度