

カーボンリサイクルメタン合成を目的とした 二酸化炭素と水蒸気の共電解反応条件の検討

Investigation of CO₂ and Steam Co-electrolysis Conditions
for Synthesizing Carbon Recycled Methane

毛 里 昌 弘¹

Masahiro MOURI

牧 美 里¹

Misato MAKI

柳 澤 和 貴¹

Kazuki YANAGISAWA

吉 田 潤 平¹

Junpei YOSHIDA

要 旨

ABSTRACT

カーボンリサイクルの高効率化を目指し、再生可能エネルギーを利用した共電解によるメタン合成の検討をおこなった。具体的には、二酸化炭素と高温水蒸気から、共電解により一酸化炭素と水素の混合物である合成ガスを得るための反応条件を検討した。最初に、合成ガス生成に適した固体酸化物型電解セルの特性を理解するために、電解質支持体構造セルと燃料極支持体構造セルの共電解性能を比較した。その結果、電解電流密度、合成ガス変換率ともに、燃料極支持体構造セルが高くなることが分かった。次にこの燃料極支持体構造セルを用いて、固体酸化物型電解セルリアクタの設計指針となる電解電流密度と原料ガス処理量の関係を得た。また、同リアクタの運転指針となる、メタンガス生成の理論モル比に合成ガス組成を合わせるための原料ガス組成を確認した。

An investigation of methane synthesis by co-electrolysis using renewable energy was conducted. The aim was to achieve highly efficient energy conversion in carbon recycling. Specifically, the investigation focused on the reaction conditions that apply when carbon dioxide and high-temperature steam are used to obtain syngas, which is a mixture of carbon monoxide and hydrogen made by co-electrolysis. First, the co-electrolysis performance of the electrolyte supported cell and of the fuel electrode supported cell were compared in order to determine the characteristics of a solid oxide electrolysis cell that are suited to syngas production. It was found from the results of that comparison that both the electrolysis current density and the syngas conversion rate are higher with the fuel electrode supported cell. Next, the relationship between the electrolysis current density and the source gas throughput quantity, which is a design parameter for the solid oxide electrolysis cell reactor, was obtained using a fuel electrode supported cell. Confirmation was also obtained of the source gas composition needed to match the syngas composition to the theoretical molar ratio for producing methane gas, which is an operation criterion for such reactors.

1. 緒言

二酸化炭素 (CO₂) に代表される温室効果ガスによる気候変動対策として、各国が 2050 年までのカーボンニュートラル達成に向けた意欲的な目標や取組みを掲げている⁽¹⁾。

その中で、再生可能エネルギーを利用した CO₂ の再資

源化 (カーボンリサイクル) が検討されており、Power to Gas (P2G) によるメタン製造 (メタネーション) 技術が注目されている。P2G とは、再生可能エネルギーの電力を気体燃料に変換する技術である。メタネーションの原料ガス (Source gases) となる CO₂ 源には、製鉄所⁽²⁾、ゴミ処理場⁽³⁾、火力発電所等からの排出ガスを用いることが有効と考

¹ 先進パワーユニット・エネルギー研究所

E-mail: masahiro_mouri@jp.honda

えられている。再生可能エネルギー100%の電力で製造したメタン (CH_4) はカーボンニュートラルなグリーンメタンとして定義され、都市ガスへの互換あるいは代替燃料として期待されている⁽⁴⁾。都市ガス組成の約90%は CH_4 であるので、グリーンメタンを既存の天然ガスや都市ガスパイプラインへ注入して輸送と貯蔵ができる。

そこで、本研究ではFig. 1に示すような、高効率なカーボンリサイクル CH_4 合成を目指した。 CO_2 と高温水蒸気 (H_2O) の同時電解反応である共電解 (Co-electrolysis) により合成ガス (Syngas) すなわち酸化炭素 (CO) と水素 (H_2) の混合物を得て、この合成ガスを經由して CH_4 を合成するシステムである。

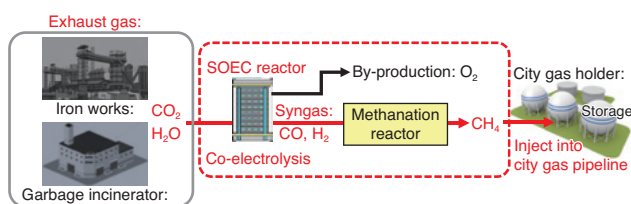


Fig. 1 Co-electrolysis methanation system via syngas

2. メタン製造の高効率化

2.1. メタン合成プロセス

P2G による CH_4 製造には主にFig. 2に示す、二つの方法が検討されている⁽⁴⁾。

Fig. 2(a)の方法では、上流の水蒸気電解、もしくはアルカリ水電解により H_2 を生成し、次に生成した H_2 と CO_2 を混合して後流の熱化学リアクタへ供給し、サバティエ反応により CH_4 合成をおこなうものである。

Fig. 2(b)⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾の方法では、上流の CO_2 と H_2O の共電解反応により生成した合成ガスを後流のメタネーションリアクタへ供給し、熱化学反応により CH_4 合成をおこなうものである。

反応に関与する化学種に着目して、この二つの方法を比較すると、Fig. 2(a)では、上流の電解により生成した H_2 を一旦貯蔵して、後流の CH_4 合成に必要なモル数と一致するように CO_2 と混合してから熱化学リアクタへ導入する必要がある。このため大規模 CH_4 製造を想定した場合、電解 H_2 の貯蔵タンクやパイプラインの新規設置が必要となり、それに伴う関連法規、技術規格の整備も課題となる。

欧州では、電解 H_2 を都市ガスパイプラインへ注入し、都市ガスの一部として利用することも検討されているが、 H_2 は CH_4 よりも体積当たりの発熱量が小さいため、 H_2 の混合量が制限されて利用拡大が進んでいない⁽⁸⁾。

一方、Fig. 2(b)では、上流の共電解で生成する合成ガスの組成を後流の CH_4 合成に必要なモル数と一致させることができれば、その全量をメタネーションリアクタに直接導入でき中間ガス貯蔵が不要となる。また、原料ガスのモル数もFig. 2(b)の方が少ないため、原料ガス供給の昇圧や昇温に必要なエネルギーを抑制できる。さらに合成反応後も CH_4 と同時に副生する H_2O のモル数が少なく、脱水エネルギーを低減できる。

そこで、本研究では反応経路以外のエネルギー消費が少なく、高効率なメタネーションが期待できるFig. 2(b)の方法を用いることとした。

2.2. 共電解による合成ガス生成

本研究では、メタン合成の原料となる合成ガスを高効率に得るため、固体酸化物型電解セル (Solid oxide electrolysis cell: SOEC) を共電解リアクタに用いた。

Fig. 3にSOECリアクタによる共電解の概念図を示す。原料となる CO_2 と H_2O を同時に電解還元し、 CH_4 合成反応の原料となる合成ガスを得る。

共電解では、燃料極 (Fuel electrode) において式 (1)、(2)に示す反応が同時に起こり、原料ガスと電子 (e^-) から CO 、 H_2 および酸素イオン (O^{2-}) が生成される。

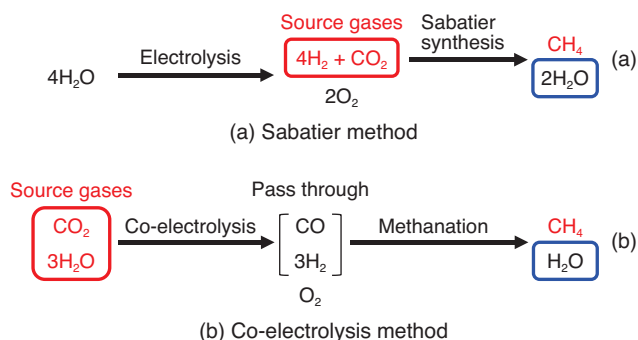


Fig. 2 Comparison of methane synthesis processes

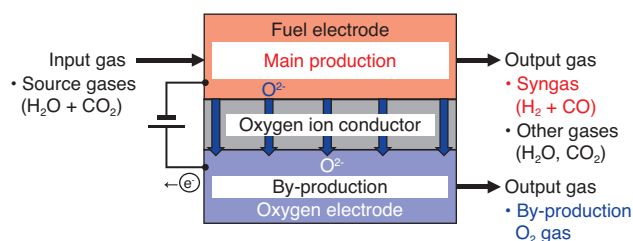


Fig. 3 Structure and material flow in SOEC co-electrolysis reactor

さらに副反応として式(3)に示す水性シフト反応(Aqueous shift reaction)も並行で起こる。



酸素極(Oxygen electrode)では、式(4)に示すように O^{2-} から酸素(O_2)を生成する。



共電解による合成ガス生成は、Fig. 4に示すように吸熱反応になる。この共電解反応に必要なエネルギーを式(5)に示す。

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (5)$$

ΔH : Enthalpy [kJ]

ΔG : Gibbs energy [kJ]

T : Operating temperature [K]

ΔS : Entropy [kJ/K]

ここで ΔH は反応に必要な全エネルギー、 ΔG は電力として供給するエネルギー、 $T\Delta S$ は熱として供給するエネルギーと定義される。このように反応エネルギーの一部を熱でも供給することができるため、例えば、製鉄所、ごみ処理場、火力発電所等の排熱を利用すれば、投入エネルギーを低減することが可能となる。これは他手法に対するSOECの優位性として期待されている⁽⁹⁾。これにより、SOECを用いた見かけのP2Gのエネルギー変換効率は100%を超えることもあるため、他手法と比較する際は熱収支を考慮する必要がある。

SOECの作動温度は、電解質(Oxygen ion conductor)中を移動する O^{2-} の抵抗低減のために少なくとも650℃以上の作動温度が必要となる⁽¹⁰⁾。一方でこの O^{2-} 移動抵抗に伴う過電圧による発熱は吸熱反応に利用できる。高温電解反応の吸熱と電解セルの発熱が釣り合う電位をサーモニュートラル電圧(Thermo-neutral voltage)と呼び、1セル当たりの電解電圧は、およそ1.3 V / Cellになる。よって、これ以

上の電圧であれば自律運転が可能となり、外部からの熱供給が不要となる。

2.3. 共電解用 SOEC リアクタの設計課題

合成ガス生成に用いるSOECリアクタのサイズは、式(6)に示す通り、 CO_2 目標処理量($Ta \text{ CO}_2 \text{ tqr}$)を基準にして決定される⁽¹¹⁾。SOECリアクタの小型化と製造コスト低減のためには、セル積層数($No \text{ cr}$)の削減が有効である。そのためには、電解電流密度(Current density)を向上させて、単位電極面積当たりの CO_2 処理量($\text{CO}_2 \text{ tra}$)を増加させる必要がある。

$$Ta \text{ CO}_2 \text{ tqr} = \text{CO}_2 \text{ tra} \cdot S \text{ ac} \cdot No \text{ cr} \quad (6)$$

$Ta \text{ CO}_2 \text{ tqr}$: CO_2 target throughput quantity per minute per SOEC reactor [t - CO_2 / min / Reactor]

$\text{CO}_2 \text{ tra}$: CO_2 throughput quantity per minute per unit active area [t - CO_2 / min / m^2]

$S \text{ ac}$: Active area of cell [m^2 / Cell]

$No \text{ cr}$: Cell stacking number per SOEC reactor [Cells / Reactor]

一方で、 CO_2 処理量の増加のために、SOECリアクタへ入力する原料ガス流量を多くすると、合成ガスへの変換率が低下することがある⁽¹²⁾。これは、原料ガスがSOECリアクタの処理能力を超えて入力されると吹き抜けてしまうためと推定される。このため、セルの電極面積と積層数を決定するためには、電解電流密度から原料ガス処理量と、合成ガス変換率から原料ガス吹抜け量を把握することが重要である。

2.4. 共電解用 SOEC リアクタの運転課題

SOECリアクタによる合成ガス生成では、式(1)と(2)に示した CO_2 と H_2O の電解反応と並行して、式(3)の水性シフト反応が起こる。このため、SOECリアクタへ入力した原料ガス中の H_2O から H_2 への変換と、 CO_2 から CO への変換はそれぞれ等量にならない可能性がある。後流のメタネーションリアクタで CH_4 合成をおこなうための理論モル比は H_2 / CO :3である。このため、SOECリアクタの出力ガスがこれに一致するように、上流のSOECリアクタへ入力する原料ガスの H_2O / CO_2 モル比の調整や水性シフト反応の温度依存性を把握することが重要となる。

3. 研究のねらい

SOECリアクタを用いた CO_2 と H_2O の共電解による合成ガス生成を経由するメタネーションにおいて、メタネーションシステムの効率を高めるために、SOECリアクタの設計指針と運転指針となる以下の事項を検討した。

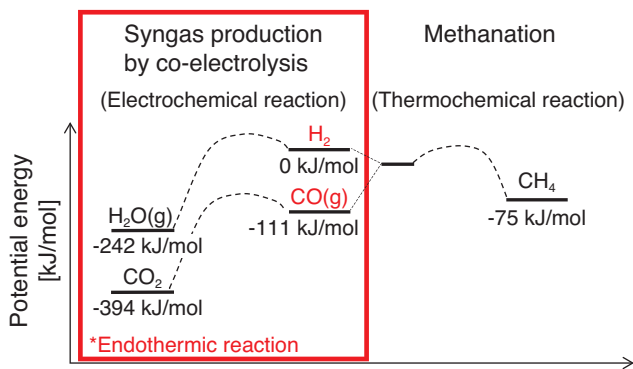


Fig. 4 Potential energy diagram in syngas synthesis and methanation

- (1) 合成ガス生成に適した SOEC の選定と構造の把握
- (2) 電解電流密度特性, 原料ガス処理量, 合成ガス変換率の確認
- (3) CH_4 合成理論比になる合成ガス生成のための原料ガス $\text{H}_2\text{O} / \text{CO}_2$ モル比, 反応条件の確認

4. SOEC と試験装置

4.1. 合成ガス生成に適した SOEC の選定

SOEC の基本構造は Fig. 5 に示す通り, 燃料極層 (Fuel electrode layer), 電解質層 (Electrolyte layer), 酸素極層 (Oxygen electrode layer) の大きく三層から成る。

現状では共電解用に専用設計された SOEC が存在しないことから, 固体酸化物型燃料電池用のセル (Solid oxide fuel cell: SOFC) を SOEC として転用した。燃料極層は, e^- 伝導を有する触媒となるニッケル (Ni) と O^{2-} 伝導を有する酸化物セラミックス (YSZ, GDC) の多孔質構造体を混合したものになる。ここでは e^- を受け取り, 原料ガスの CO_2 と H_2O を共電解反応により還元して合成ガスを生成する。電解質層 (ScSZ, YSZ) は, 燃料極で生成した O^{2-} を電場により正極の酸素極へ移動させる層で, 燃料極と酸素極の間のガス透過を遮断するバリア機能も兼ねている。酸素極層は, ランタン (La), ストロニウム (Sr) を混合した O^{2-} 伝導と e^- 伝導を有する多孔質構造酸化物セラミックス (LSM, GDC, LSC) になる。ここでは燃料極から移動してきた O^{2-} を酸化して O_2 と e^- を生成する。

Fig. 5 に示した 2 種類の SOEC の構造を比較すると, 電解質支持体構造セル (Electrolyte supported cell: ESC) では, 電解質層が厚く, 燃料極層が薄い構造となっており, 燃料極支持体構造セル (Fuel electrode supported cell: FSC) では, 電解質層が薄く, 燃料極層が厚い構造になっている。FSC の方が電解質層が薄いので O^{2-} の移動抵抗も小さいと考えられるが, SOEC として使用する際に, ESC と FSC のどちらの構造が有利かは知られていないため, 本研究では, 最初に ESC と FSC の比較選定をおこなった。

Type	ESC	FSC
Cross-sectional view		
Plan view		

Fig. 5 Layer structure and materials in SOEC

4.2. 共電解試験用 SOEC リアクタ

本研究で使用した SOEC リアクタの構造を Fig. 6 に示す。SOEC には円筒型も存在するが⁽¹¹⁾, 本研究では, 異なる材質, 構造の SOEC の比較や, 積層による電極面積拡大などを容易にするため平板型を選択した。

外形サイズ 50 mm 角, 電極サイズ 40 mm 角の SOEC を両面から集電体 (Au 製 100 メッシュ 直径 0.7 mm) で挟み, さらにその外側の配管付きアルミナ製インターコネクタで固定する構造とした。インターコネクタには幅 2 mm, 深さ 0.4 mm の矩形断面形状の直線ガス流路を 10 本形成した。その流路配置は, 燃料極と酸素極で対向流となるようにした。

4.3. 試験装置

共電解試験装置の概要を Fig. 7 に示す。原料となる CO_2 は, 純度 99.99% のガスボンベより供給した。 CO_2 はマスフローコントローラ (MFC) で供給流量を調整した後, 90℃ 以上に加熱した純水バブラへ通して加湿した。 $\text{H}_2\text{O} / \text{CO}_2$ のモル比をバブラの露点設定で調整し, SOEC リアクタの燃料極ガス流路入口へ原料ガスとして入力した。SOEC リアクタの酸素極ガス流路入口へは, 不活性なアルゴンガス (Ar) に O_2 を 5% Vol で添加したキャリアガスを供給した。SOEC リアクタへのガス入力, 両極とも

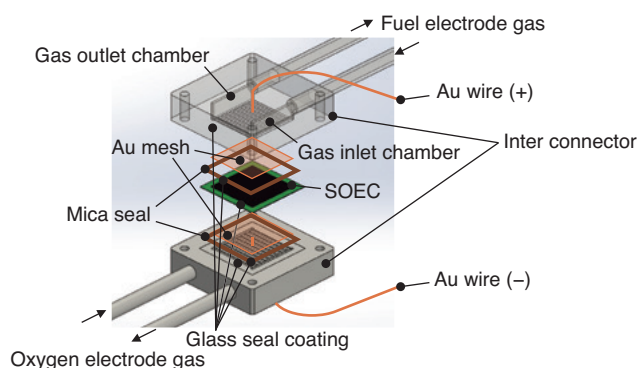


Fig. 6 SOEC reactor test rig structure

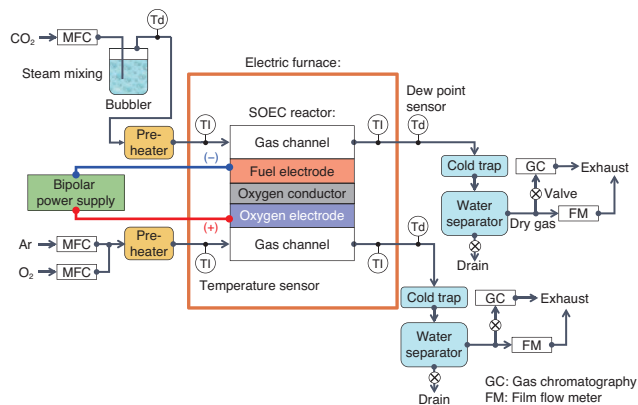


Fig. 7 Co-electrolysis test apparatus

にリアクタ出口を大気圧開放にしておこなった。

電解電流は、インテリジェント・バイポーラ電源（菊水電子工業株式会社製 PBZ20-20）を並列運転させて印加した。共電解反応後の SOEC リアクタの出力ガスは、高精度精密膜流量計（株式会社堀場エステック社製 SF-U Series VP-3U, VP-4U）で体積流量を測定し、除湿後にマイクロガスクロマトグラフィ（Agilent 社製 990 Micro GC）に導入して組成分析をおこなった。H₂、O₂、N₂、CH₄、CO のガス分析は、キャリアガスに Ar ガス、分離カラムに Molecular Sieve 5A を用いて熱伝導度型検出器（Thermal Conductivity Detector: TCD）で計測した。また、CO₂ 分析は、キャリアガスにヘリウム（He）ガス、分離カラムに Pora PLOT Q を用いて TCD で計測した。

5. 試験条件

本研究は、5.1. 節から 5.3. 節の順で実施した。

5.1. SOEC タイプの選定

合成ガス生成に適した SOEC タイプを選定するために、入力原料ガス量に対する共電解反応による出力合成ガス量の割合で表される合成ガス変換率を ESC と FSC で比較した。試験条件を Table 1 に示す。

SOEC リアクタへ入力する原料ガスの H₂O / CO₂ モル比は、CH₄ 生成の理論モル比と同一の 3 と設定した。作動温度は、電解質中の O²⁻ 移動抵抗を考慮して 800℃ とした。SOEC リアクタに入力する原料ガス流量は、電解電流密度 1.0 A/cm² での原料ガス利用率 10% に設定して 1.12 NL/M とした。この条件下でセル電圧がサーモニュートラル電圧の 1.3 V / Cell に到達、維持するように電解電流を調整した。次にここから原料ガス流量を徐々に減らし、サーモニュートラル電圧での電解電流密度と合成ガス変換率が最大となる条件を確認した。

5.2. 電解電流密度特性評価

電解電流密度特性評価は、SOEC リアクタの設計指針を得ることを目的とした。試験条件を Table 2 に示す。

SOEC リアクタへ入力する原料ガスの H₂O / CO₂ モル比は、CH₄ 生成の理論モル比と同一の 3 に設定した。作動温度は、セルの耐熱温度を考慮して 850℃ とし、セル電圧はサーモニュートラル電圧の 1.3 V / Cell に調整した。

5.3. 原料ガス H₂O / CO₂ モル比特性評価

原料ガスの H₂O / CO₂ モル比特性評価は、SOEC リアクタの運転条件指針を得ることを目的とした。試験条件を Table 3 に示す。

作動温度は、水性シフト反応の温度依存性を把握するために 700, 800, 850℃ とした。ここでもセル電圧はサーモ

Table 1 Evaluation conditions for selection of SOEC type

Parameters	Values	Units
Steam/CO ₂ molar ratio	3	N.A.
Operating temperature	800	°C
Source gas flow rate	0.16-1.12	NLM*
Operating pressure	No pressurization	N.A.
Cell voltage	1.3	V

*NLM: Normal liters per minute

Table 2 Evaluation conditions for characteristics of electrolysis current density

Parameters	Values	Units
H ₂ O/CO ₂ molar ratio	3	N.A.
Operating temperature	850	°C
Source gas flow rate	0.16-0.56	NLM
Operating pressure	No pressurization	N.A.
Cell voltage	1.3	V
Current density	1.3-2.2	A/cm ²

Table 3 Evaluation conditions for characteristics of source gas H₂O/CO₂ molar ratio

Parameters	Values	Units
H ₂ O/CO ₂ molar ratio	0.1-5	N.A.
Operating temperature	700, 800, 850	°C
Source gas flow rate	0.16	NLM
Operating pressure	No pressurization	N.A.
Cell voltage	1.3	V

Table 4 Indices for evaluating co-electrolysis performance

Evaluation index	Definition
Current density	Current per unit active area
H ₂ conversion rate	Molar number of production H ₂ / Molar number of input H ₂ O
CO conversion rate	Molar number of production CO / Molar number of input CO ₂
Syngas conversion rate	Molar number of production H ₂ and CO / Molar number of input H ₂ O + CO ₂
Faraday efficiency	Reaction electrons of production gas / Supplied electrons
Conversion energy efficiency	Combustion heat value of production gas (HHV) / Supplied electricity

ニュートラル電圧の 1.3 V / Cell に調整した。

共電解性能の評価に用いた指標を Table 4⁽¹³⁾ に示す。

電解電流密度は、単位電極面積当たりの電解電流量であり、電流密度が高いほど原料ガス（CO₂ と H₂O の混合物）の処理量が大きくなる。

共電解による H₂ 変換率（H₂ conversion rate）は、SOEC リアクタに入力する原料ガス中の H₂O から H₂ への変換率

を表し、同様に、CO 変換率 (CO conversion rate) は、CO₂ から CO への変換率を表す。また、合成ガス変換率 (Syngas conversion rate) は H₂ 変換率と CO 変換率の合算になり、原料ガスから合成ガスへの変換率を表す。これらの変換率が高い方がリアクタとして高性能といえる。

ファラデー効率 (Faraday efficiency) は、投入した電子量当たりの合成ガス生成量から換算した反応電子量を表し、直接生成された CH₄ も反応電子量に含めた。変換エネルギー効率 (Conversion energy efficiency) は、電解に投入した電力量から生成されたガスの熱量 (HHV) へのエネルギー変換率を表す。本研究の共電解反応では、式 (5) に示す熱エネルギーも反応に使われるため投入電力に対して生成ガスのエネルギーが上回ることもある。

6. 結果・考察

6.1. SOEC タイプの選定

ESC と FSC の共電解性能を比較した結果を Fig. 8 に示す。これは SOEC リアクタへの原料ガス入力流量に対する電解電流密度と合成ガス変換率の関係を示している。

原料ガス入力流量を多くすると、SOEC の構造違いに関わらず電解電流密度は増加し、逆に合成ガス変換率は低下した。本試験結果では原料ガス流量 1.12 NLM 条件において電解電流密度は最大となった。FSC では 1.4 A/cm² であり、ESC の 0.2 A/cm² に対して 7 倍の処理量が見込まれる。ESC に対して FSC の処理量が多かったのは、Fig. 5 の断面図に示す通り電解質層の厚さが ESC の 150 μm に対して、FSC では 3 μm と薄く、同層での O²⁻ の移動抵抗が小さいためと考えられる。

一方で、原料ガス入力流量 0.16 NLM で合成ガス変換率は最大となった。この条件での ESC と FSC の電解電流密度を Table 5 に示す。

Table 5 Comparison of co-electrolysis performance ESC vs FSC at 0.16 NLM

Parameters	ESC	FSC	Units
Syngas conversion rate	10	63	%
Current density	0.2	1.0	A/cm ²

合成ガス変換率は ESC の 10% に対して FSC では 63% と 6 倍となり、この条件でも電解電流密度は ESC の 0.2 A/cm² に対して FSC では 1.0 A/cm² と 5 倍の処理量となった。この変換率の差については、燃料極層の厚さが ESC の 50 μm に対して FSC では支持体機能を兼ねるため 400 μm と 8 倍厚く形成されており、その分触媒量が多くなることから、電気化学反応が促進されたと考えられる。

以上の結果より、合成ガス生成に適した SOEC のタイプとして FSC を選択した。また、以後の合成ガス生成条件の検討は FSC で実施した。

6.2. 電解電流密度特性評価

原料ガスの入力流量を 0.16 NLM から徐々に増加させた際の電解電流密度と H₂, CO, CH₄ の合成量変化を Fig. 9 に示す。原料ガス流量を増加させると、電解電流密度が増加して H₂, CO 合成量も増加するが、高流量側で鈍化して比例増加しないことが分かった。また、CH₄ 生成も僅かに検出されるが、高流量側で生成量の減少が見られた。

次に、Fig. 9 の試験結果から、電解電流密度に対する合成ガス変換率を計算した結果を Fig. 10 に示す。

電解電流密度が増加すると合成ガス変換率は減少することが分かった。これは SOEC リアクタで処理しきれなかった未反応の原料ガスが吹き抜けたためと考えられる。原料ガスの吹抜けは、吹抜け量に応じた加熱、加湿のエネルギーが無駄になるためシステム効率を低下させる。このため、SOEC リアクタの設計は合成ガス変換率を優先することになる。

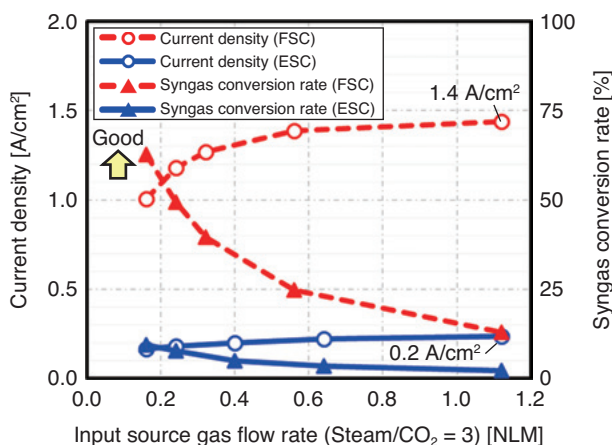


Fig. 8 Comparison of co-electrolysis performance ESC vs FSC at 800°C

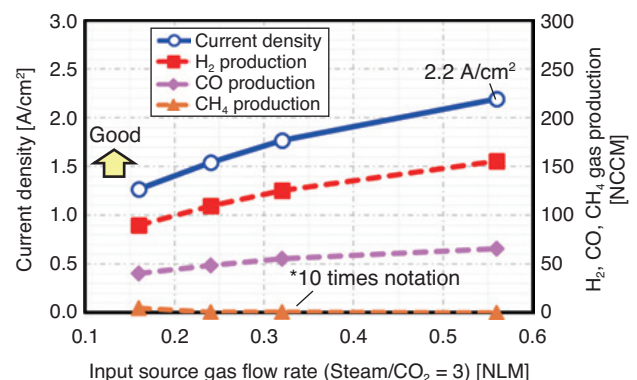


Fig. 9 Current density and produced gases at various input source gas flows at 850°C

以上より、SOEC リアクタの設計指針となる、原料ガス処理量と合成ガス変換率の特性を把握することができた。

原料ガス処理量を増加させるには、未反応原料ガスを減らすように触媒への原料ガス供給を促進する SOEC リアクタ構造等の検討が必要である。

6.3. 原料ガスの $\text{H}_2\text{O} / \text{CO}_2$ モル比特性評価

CH_4 合成の理論モル比 $\text{H}_2 / \text{CO} : 3$ となる合成ガス組成に出力されるように、SOEC リアクタへ入力する原料ガスの $\text{H}_2\text{O} / \text{CO}_2$ モル比を変化させた結果を Fig. 11 に示す。

出力ガスのモル比を $\text{H}_2 / \text{CO} : 3$ とするためには、作動温度が高くなるほど入力原料ガスの $\text{H}_2\text{O} / \text{CO}_2$ モル比を H_2O 過剰にする必要があることが分かった。これは共電解反応と並行して、式 (3) に示した右辺から左辺への水性シフト反応が起こるためと推定される。温度が上がるほど、共電解で生成した H_2 と未反応原料ガスの CO_2 から H_2O と CO を生成する反応が促進されたと考えられる。出力ガスを CH_4 合成の理論モル比とするための入力原料ガスの $\text{H}_2\text{O} /$

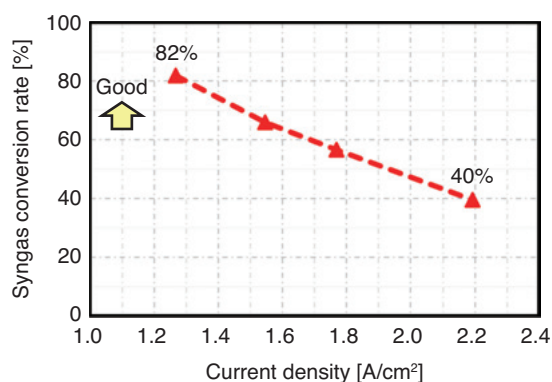


Fig. 10 Syngas conversion rate at various current densities at 850°C

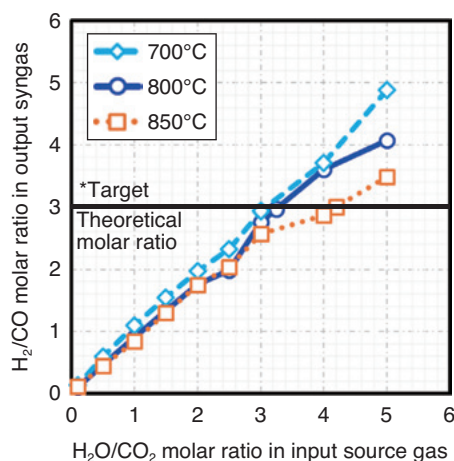


Fig. 11 H_2/CO output molar ratio vs $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ input molar ratio at various temperatures

CO_2 モル比は、700°C では 3.0, 800°C では 3.3, 850°C では 4.2 となった。

この時の各温度条件でのファラデー効率と変換エネルギー効率を Fig. 12 に示す。

各温度でのファラデー効率は 90% から 92% と高い電解性能を示した。また、変換エネルギー効率も 102% から 103% となり、100% を超えることが分かった。これは合成ガスの生成が吸熱反応であり、反応に直接関与した電力に加えて SOEC に加えた熱エネルギーも利用できるためである。

次に、各温度における最大電解電流密度を Fig. 13 に示す。原料ガス処理量を意味する最大電解電流密度は、800°C で最も高くなることが分かった。

同様に、各温度における合成ガス変換率を Fig. 14 に示す。合成ガス変換率と電解電流密度の温度特性は同じ傾向を示し、ここでも 800°C で最も高くなることが分かった。

800°C で合成ガス変換率が 700°C よりも高くなったのは、温度上昇により O^{2-} の移動抵抗が下がり、電解電流密度が増加して原料ガス処理量が増加したためと考えられる。

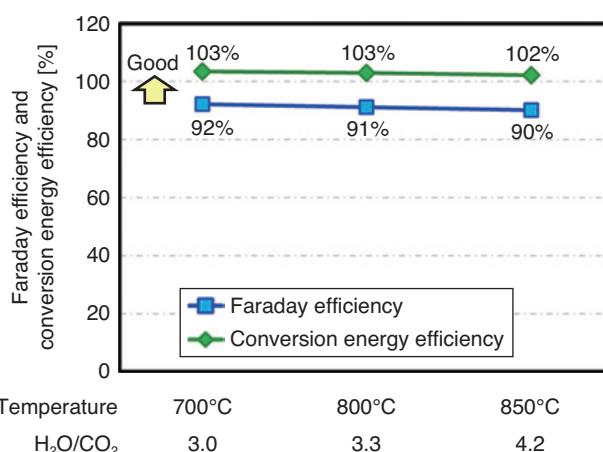


Fig. 12 Faraday efficiency and conversion energy efficiency at various temperatures

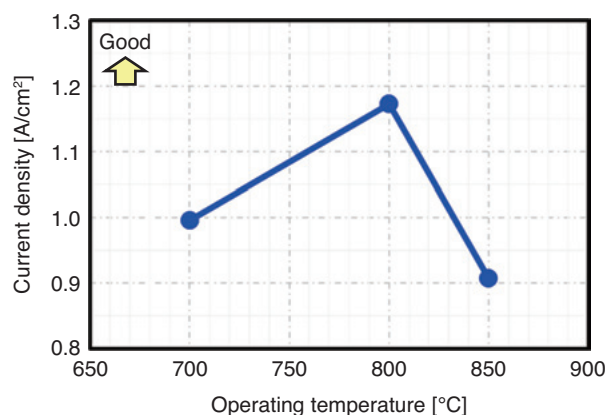


Fig. 13 Current density at various temperatures

一方、850℃で合成ガス変換率が減少したのは、式(3)の水性シフト反応によりH₂Oの生成量が増加して、原料ガスのH₂Oが過剰となり、変換率の低下を引き起こしたと考えられる。

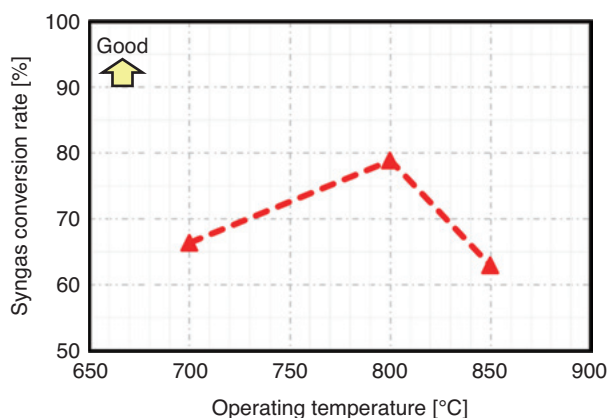


Fig. 14 Syngas conversion rate at various temperatures

7. 結言

カーボンリサイクルCH₄合成の高効率化を目指し、CO₂とH₂Oの共電解によりCOとH₂の混合物である合成ガスを得るSOECリアクタの運転指針と反応条件を検討し、以下の結果を得た。

- (1) ESCとFSCの共電解性能を比較した結果、単位電極面積当たりのCO₂処理量を表す電解電流密度と合成ガス変換率は、どちらもFSCの方が高く、FSCが合成ガス生成に適していることが分かった。
- (2) 入力する原料ガス量の増加により、電解電流密度は増加するが合成ガス変換率は低下した。高効率なCH₄合成システムを目指すには、SOECリアクタは大型化しても低流量で運転した方が有利であることが示唆された。
- (3) 出力ガス組成をCH₄合成の理論モル比H₂/CO:3とするためには、原料ガスのH₂O/CO₂モル比をH₂O過剰にする必要があることが分かった。また、作動温度800℃付近で、電解電流密度と合成ガス変換率がともに高くなったことから、SOECの共電解運転には適した温度があることが分かった。

以上より、高効率なCH₄合成のためには、FSCを搭載したSOECリアクタを800℃付近で低流量運転すべきであることが分かった。一方で、SOECリアクタの小型化に向けては、原料ガスの高流量化すなわち高電解電流密度運転を目指したいが、現状では合成ガス変換率と相反しており、最適化に向けて今後も検討を続けていきたい。

参考文献

- (1) 資源エネルギー庁:令和2年度エネルギーに関する年次報告(エネルギー白書2021),第2章2050年カーボンニュートラル実現に向けた課題と取組,p.36,(2021)
- (2) JFEホールディングス株式会社:JFEグループ環境経営ビジョン2050,カーボンリサイクル高炉技術開発,p.14-21,(2021)
- (3) 日立造船株式会社:日立造船株式会社におけるCCU事業の取組,清掃工場から回収した二酸化炭素の資源化による炭素循環モデルの構築実証事業,環境省CCUSの早期社会実装会議~実証事業の到達点と今後の道筋~, (2)環境省実証事業の到達点と今後の道筋,④有効利用技術(U)について発表資料,p.2,(2018)
- (4) 大阪ガス株式会社:都市ガスの脱炭素化に貢献「革新的メタネーション」実現のキーとなる新型SOECの試作に成功,水素・液体燃料などの高効率製造にも活用可能な技術の開発,p.2-5,(2021)
- (5) Ebbesen, S. D., Høgh, J., Nielsen, K. A., Nielsen, J. U., Mogensen, M.: Durable SOC stacks for production of hydrogen and synthesis gas by high temperature electrolysis, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 36, Issue 13, p. 7363-7373, (2011)
- (6) Ebbesen, S. D., Graves, C., Mogensen, M.: Production of Synthetic Fuels by Co-Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide, Int. J. Green Energy, Vol. 6, No. 6, p. 646-660, (2009)
- (7) Singh, V., Muroyama, H., Matsui, T., Eguchi, K.: Performance Comparison between Ni-SDC and Ni-YSZ Cermet Electrodes for Carbon Dioxide Electrolysis on Solid Oxide Electrolysis Cell, ECS Transactions, Vol. 64, No. 2, p. 53-64, (2014)
- (8) Altfeld, K., Pinchbeck, D.: Admissible hydrogen concentrations in natural gas systems, Gas for energy, Vol. 3, p. 1-16, (2013)
- (9) 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, 燃料電池, Vol. 17, No. 1, p. 81-89, (2017)
- (10) 田中洋平:高温水蒸気・CO₂共電解によるFT用合成ガス製造に関する調査, 2021年度JPECフォーラム, 第1グループカーボンリサイクル/プラスチック資源循環, セッション3発表資料, p.4, (2021)
- (11) 経済産業省:カーボンリサイクル技術ロードマップ,(令和3年7月改訂),p.11,(2021)
- (12) 島田寛之, 山口十志明, 荒木拓人, 水澤竜也, 森昌史,

藤代芳伸: 2. 固体酸化物形電解セルを用いた共電解技術の開発, *Electrochemistry*, 84 巻 8 号, p. 611-615, (2016)

- (13) 北川裕也, 水澤竜也, 前田厚史, 荒木拓人, 森昌史: 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, *燃料電池*, Vol. 19, No. 1, p. 74-83, (2019)

■著 者■



毛里昌弘



柳澤和貴



牧 美里



吉田潤平