

■ 研究論文 ■

溶融炭酸塩型燃料電池を用いた炭酸ガス回収システム

Concentration and Separation of Carbon Dioxide Gas
Utilizing Molten Carbonate Fuel Cell

宮内 敏雄* ・上松 宏吉** ・平田 哲也***

Toshio Miyauchi Hiroyoshi Uematsu Tetsuya Hirata

渡辺 隆夫**** ・谷本 一美***** ・宮崎 義憲*****

Takao Watanabe Kazumi Tanimoto Yoshinori Miyazaki

1. 緒 論

地球環境問題に関連して、炭酸ガス (CO₂) の大気への放出量を抑制することが、今後のエネルギーシステムにおいて重要な課題となりつつある。化石燃料の消費に伴うCO₂の排出量は全世界で197億トン/年であり、そのうち日本からの排出量は9.0億トン/年であると言われている¹⁾。このことから明らかなように、CO₂問題の解決を困難にしているのはその莫大な発生量であり、まずCO₂の発生量を低減することが最善の解決策である。日本の場合、発電所からのCO₂排出量は全体の約27%¹⁾であるので、より発電効率の高い発電システムの開発が重要である。一方エネルギー利用効率の向上が非常に重要となってくるので、コージェネレーションシステムなどの開発も必要である。さらに化石燃料の燃焼に伴って生成されるCO₂を回収、固定化し、又再利用することも必要になると思われるが、CO₂は通常3.5から14mol%で大気中に放出されるため、このような希薄CO₂混合ガスからCO₂を分離、回収することは、エネルギーコストの大幅な増大につながる事が予想される。しかし、SO_x、NO_x、フロンなどによる大気汚染、環境破壊問題とは本質的に異なり、CO₂は自然界にも大量に存在するものであるため、CO₂を全量除去する必要はなく、自然環境に調和した量を放出することが可能である。今後、多種多

様なCO₂処理プロセスが開発され、エネルギーシステムと連携していくものと考えられるが、炭素資源は自然界とりわけ生物にとっては基礎的な物質であるだけに、CO₂処理技術はエネルギーと自然を調和させるものとしてその発展が期待される。

溶融炭酸塩型燃料電池 (MCFC) は図-1に示すように石炭、天然ガス、メタノールなどの燃料からガス化炉、リフォーマなどの燃料処理プロセスでH₂やCOを作り、空気中の酸素と電気化学的に反応させて発電する直接発電の一つであり、同時に、650~700℃の高温排ガスが得られるため、ボトミング・サイクルとの組み合わせにより、50~60%HHVの高い発電効率を達成できるとともに、コージェネレーションとして使用した場合、80%以上の総合熱効率を達成することができる。また発電効率が高いため、CO₂発生量を従来の火力発電 (39%HHV) の80%以下に抑制することができる。



図-1 MCFC発電システム

このようにMCFCは近未来の発電システムとして最も優れたものの一つと考えられるが、MCFCはこの高効率発電/高温排ガスという特徴の他に、CO₂濃縮という機能を持っている。このCO₂濃縮機能はCO₂の回収、固定化、再利用の際の重要な要素技術となると考えられ、今後エネルギーシステムからCO₂の排出量を抑制する際の有効な解決策の一つとなる可能性がある。

以下MCFCによるCO₂の濃縮、MCFCを用いたCO₂

(註) 原稿受理 (2. 7. 27)

* 東京工業大学 工学部機械物理工学科助教授

** 石川島播磨重工業(株) エネルギープラント事業本部
燃料電池プロジェクト部長

*** // 技術本部燃料電池開発部

**** (財)電力中央研究所 横須賀研究所 エネルギー部燃料
電池研究室 主査研究員***** 大阪工業技術試験所 無機機能材料部燃料電池研究室
無機機能材料部燃料電池研究室

主任研究官

〒563 池田市緑丘1-8-31

回収システム、他のCO₂回収システムとの比較について述べる。

2. MCFCによるCO₂の濃縮

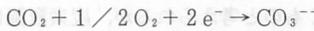
2.1 MCFCの原理

図-2にMCFCの原理図を示す。MCFCのアノードにH₂/CO混合ガスを、またカソードに空気/CO₂混合ガスを供給すると、

アノードでは



カソードでは



なる反応が生じて、電気が発生する。このとき、電解質中では、カソードで生成したCO₃²⁻イオンがアノードへ移動する。外部から見ると、H₂/COの反応モル数と等量のCO₂がカソードにおいて吸収され、アノードから放出されることとなる。

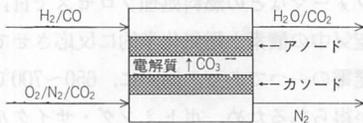


図-2 MCFCの原理図

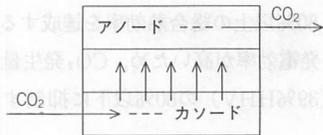


図-3 MCFC中のCO₂の挙動

すなわち、CO₂の挙動だけを図示すると図-3のようになり、MCFCはCO₂のみを通過させる透過膜と同等な働きをしていることがわかる。MCFCをシステムとして考えた場合、図-4に示すごとく、アノードで発生したCO₂は、未反応分のH₂/COを燃焼させるための燃焼器を経たのち、カソードに戻ることが一般的であり（CO₂リサイクル）、それ故、MCFCを外部から見ると、燃料のH₂/COがH₂O/CO₂に変換され、発電のために電解質中をCO₃²⁻として移動するH₂/COと等モルのCO₂はリサイクルされることとなる。

実際のプラントにおいては、石炭、天然ガス、メタンールなどからH₂/CO混合ガスを作るため、燃料中に15~55mol%程度のC成分が既に含まれており、これに相当するCO₂は余剰分としてアノード、燃焼器、

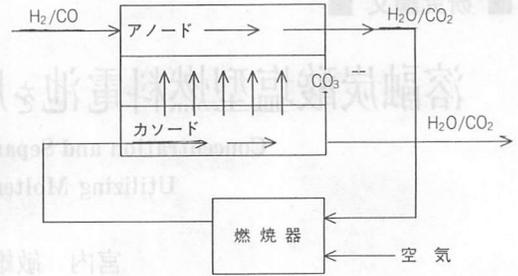


図-4 CO₂リサイクル

カソードを通過して大気中に放出される。

2.2 MCFCによるCO₂の濃縮機能

前節においても説明したように、MCFCにはCO₂のみを通過させる透過膜と同等の働きがあり、この機能を利用してCO₂を濃縮することが可能である。すなわちMCFCで通常使用されている図-4に示したCO₂リサイクルを用いずに、図-5に示すようにカソードへのCO₂供給を別のCO₂発生源から行くと、カソードに導入された気体の中からCO₂だけがアノードに移り、濃縮された状態でアノードから排出されることとなる。

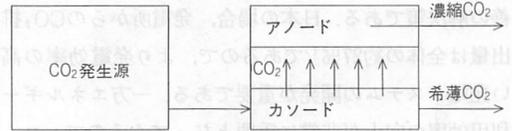


図-5 MCFCによるCO₂濃縮機構

例としてLNG火力発電所からの排出ガスを対象とすると、その組成はおよそCO₂ 8.8mol%、H₂O 17.7mol%、N₂ 72.1mol%、O₂ 1.4mol%であるが、これをMCFCのカソードのCO₂源とするとこの中からCO₂のみがアノード側に移動し、アノードから排出されるガス組成は、CO₂ 42mol%、H₂O 49mol%、H₂/CO 9mol%となる。このうちH₂Oは容易に除去できるから、CO₂濃度を80mol%以上に濃縮することができる。これがMCFCによるCO₂濃縮機能である。

3. MCFCを用いる炭酸ガス回収システム

3.1 MCFC発電と炭酸ガス回収システム

MCFCはCO₂を媒体として発電を行うものであり、他のいかなる発電システムとも異なった特徴を持っている。すなわち、化石燃料を用いる発電システムでは、エネルギーを取り出すとき必然的にCO₂を発生し、そ

のCO₂は通常無用のものであるのに対して、MCFCにおいてはCO₂濃度は発電効率に影響を与える重要な因子であり、CO₂濃度の制御は発電効率を向上させるための手段でもある。このような特徴を活かし、次に示すようなMCFCを用いる炭酸ガス回収システムを考えることができる。

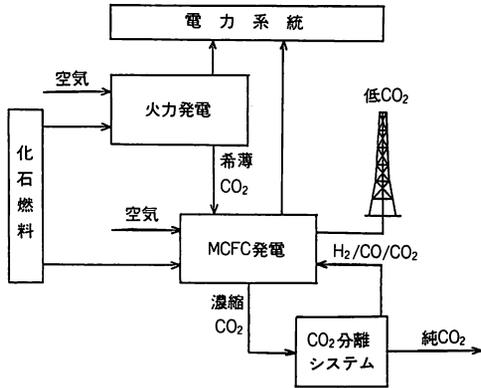


図-6 MCFCを用いたCO₂回収システム (電力システム用)

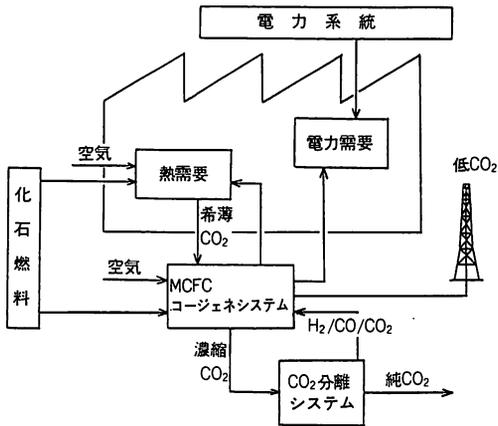


図-7 MCFCを用いたCO₂回収システム (産業用コージェネレーションシステム)

図-6は電力用のCO₂回収システムであり、火力発電所から排出される希薄CO₂を含む排ガスは適当な処理を施された後、MCFC発電システムのカソード側に空気とともに導入される。一方、アノード側からは濃縮されたCO₂がH₂O、H₂/COなどとともに排出されるため、気水分離器、CO₂液化分離器などのCO₂分離システムにより、純CO₂として取り出すことが可能である。

図-7に示した産業用コージェネレーションシステム

のためのCO₂回収システムも原理的には図-6に示したものと同様であり、この場合には熱需要を賅うための化石燃料燃焼の結果生じた希薄CO₂がMCFCコージェネレーションシステムで濃縮され、CO₂分離システムにより純CO₂として取り出すことができる。

3.2 MCFCによるCO₂濃縮機能の検討

MCFCによるCO₂濃縮機能は、特別な装置を付加する必要がなく、MCFCによる発電作用そのものにCO₂濃縮機能があるところにその特徴がある。そこで通常のMCFC発電システムをCO₂の濃縮を目的として運転した場合にどのような性能が得られるかについて検討を行ったのでその結果を以下に示す。

(1) システムの概要

検討の対象は、図-8に示す100万kW LNG火力発電システムと100万kW LNG MCFC発電システムである。ここに検討対象のモデルとして使用したMCFC発電システムは通常の発電システムとして設計されたものである。ただし、アノードから排出されるCO₂が濃縮された混合ガスからさらにCO₂を分離するためのCO₂分離システムを付加している。以下プロセスフローに従って簡単に記述する。

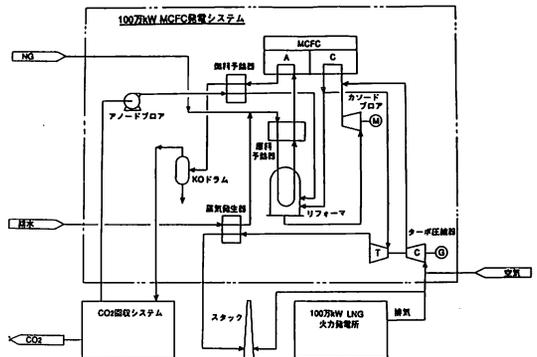


図-8 MCFCを用いたCO₂回収システム

LNG火力発電システムから排出された排ガスは適当な処理を施された後空気と混合され、圧縮機で昇圧された後、MCFCのカソードに供給される。

また、天然ガスと水蒸気を混合、予熱してリフォーマに供給し、H₂、COを主成分とする燃料ガスを生成して、MCFCのアノードに供給する。

カソードに供給されたCO₂及びO₂の一部は前述のようにMCFCでの反応量に見合ったモル数だけ、炭酸イオン(CO₃²⁻)の形で、カソードからアノードへ移動し、残りのCO₂、O₂及びそれ以外の成分はカソ-

ドから排出される。

カソードから排出されたガスの一部は、リフォーマの燃焼用空気として使われた後、カソードリサイクルブロワでカソード入口にリサイクルされる。残りはタービンで動力回収した後、蒸気の形で熱回収されて、大気に放出される。一方、アノード排ガスは、冷却、除湿された後、CO₂分離装置に導かれ、そこでCO₂の一部が分離、回収される。このCO₂分離システムに供給されるガスはCO₂濃度が80mol%以上と高く、火力発電所からの排ガスがCO₂濃度約10mol%であるの比べて十分濃縮されており、したがって、CO₂回収が容易で、かつ経済的である。しかもこの装置でCO₂を分離したのち残った未反応分のH₂やCOはMCFC発電システムにもどして有効利用できる。CO₂分離システムとしてはいろいろ選択できるが、ここでは圧縮機と冷凍機を使用して液化分離する方法を考える。残りのCO₂及びH₂、COを含むガスはアノードブロワで昇圧され、予熱後リフォーマの燃料として使われる。

このようにLNG火力発電システムからの排ガスは空気とともにMCFC発電システムに導入され、MFCFC発電システム、気水分離器、CO₂液化分離器により純CO₂として取り出すことが可能である。

(2) 検討条件

このシステム検討は以下のような条件のもとで行った。

- (イ) MCFC発電システムは送電端出力100万kWの集中型発電所を想定した通常のシステムをベースとした。従ってシステムは加圧型であり、CO₂回収用としての特別な配慮はなされていない。
- (ロ) LNG火力発電所からの排ガスをMCFCシステムに取り込むに当たっては、排ガス中のNO_x低減と冷却、除湿のみを行う。
- (ハ) CO₂の回収は深冷分離によるガス取り方式で、冷却には冷凍機を用いる。(LNGの冷熱を使用すれば、その分消費動力は低減するが、ここではそれは考慮しなかった)
- (ニ) 燃料は天然ガスとし、その組成は表1の通りである。
- (ホ) 電池電圧の評価はHandbook of Fuel Cell Performance (IGT方式)²⁾によった。この場合の基準電圧を0.8V/大気圧とする。

なお、カソードガスの評価式としては次式を使用した。

表1 天然ガス組成

| 成分 | mol% |
|--------------------------------|------|
| CH ₄ | 89.4 |
| C ₂ H ₆ | 5.9 |
| C ₃ H ₈ | 3.2 |
| C ₄ H ₁₀ | 1.4 |
| その他 | 0.1 |

$$\Delta V_{ox} = 150 \log \left\{ \frac{(P_{CO_2})_2 (P_{O_2})_2^{1/2}}{(P_{CO_2})_1 (P_{O_2})_1^{1/2}} \right\}$$

(イ) 電池の運転条件は以下の通りとする。

| | |
|------|-------------------------|
| 運転温度 | 625℃ |
| 運転圧力 | 7kg/cm ² abs |
| 電流密度 | 150mA/cm ² |

(3) 検討結果

上述の条件における検討の結果、以下の点が明らかとなった。

- (イ) LNG火力発電所とMCFC発電システムから排出される全CO₂に対し、50%のCO₂を回収する場合、MCFC発電システムの送電端効率は48.3%、75%のCO₂を回収する場合の送電端効率は46.0%となる。(図-9参照)

但し、MCFC発電システムの送電端効率(図-9)を計算するにあたって、CO₂回収のための消費動力は考慮していない。CO₂回収のための消費動力は、他のCO₂回収方式との比較として後述する。

- (ロ) MCFC発電システムの送電端効率はCO₂回収率の上昇と共にほぼ直線的に低下するが、その低下量はあまり大きなものではない。電池の性能向上、システムの最適化により、送電端効率を向上できる可能性もある。
- (ハ) MCFCにおけるCO₂の濃縮作用は発電作用そのものであり、MCFC発電の本来の機能を何ら損うものではない。また発電効率と回収率の関係

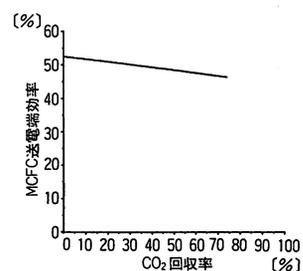


図-9 CO₂回収率と送電端効率の関係

は図-9に見られるように単調で、緩やかな変化があるだけであり、火力発電所停止時にはMCFC単独運転を行うなど、運用上の選択の幅が広い。このような特徴を活かして、CO₂の再利用、資源化あるいは固定化等のプロセスと結びつけられれば新しいエネルギーシステムが構築できるものと考えられる。

3.3 溶液吸収によるCO₂回収方式との比較

(1) 比較方法

MCFC発電システムを適用した前記のCO₂回収システムを評価するため、以下の考え方に基いて溶液吸収によるCO₂回収方式との比較を行った。

- (イ) 今後CO₂の放出に対し何らかの規制が成されることが予測され、一方、電力需要は増加が予測されるため、発電設備の増設は必要である。
- (ロ) 従って、既設のLNG火力発電所100万kWに対し、更に100万kWの増設を行う場合、同型のLNG火力をもう1基増設するのと100万kWのMCFC発電システムを増設するのではCO₂回収という点から考えてどちらが有利かを比較する。
- (ハ) LNG火力からのCO₂回収方式としては、希薄CO₂にも適用でき、かつ既存技術の中で最も実用的と思われる溶液吸収法を採用した。
なお、溶液吸収法におけるエネルギー消費は、実際には加熱用蒸気が主であるが、比較のためそれを動力換算し、それをその他の補機動力に加算した値を採用した³⁾。
- (ニ) MCFC発電システムにおけるCO₂回収に必要な全動力は、LNG火力の排ガス冷却用冷却水ポンプ、アノード排気の昇圧用圧縮機、冷凍機の消

費動力の合計とした。

(ホ) 表2に両者の概念の比較を示す。

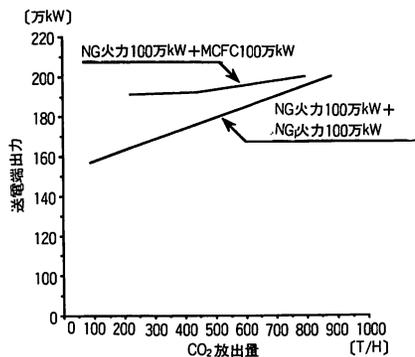
(2) 比較結果の概要

発電所からのCO₂放出を削減する方式として、溶液吸収方式とMCFC/深冷分離方式の比較を行った。

その概要を表2及び図-9~11を使って以下簡単に記述する。

- (イ) LNG火力発電方式とMCFC発電方式を比較すると、後者は送電端効率が非常に高いので、当然のことながら発電所としてのCO₂発生量そのものが低い。(表2参照)
- (ロ) 溶液吸収法は換算消費動力が著しく大きく、従って、CO₂放出量469T/Hで送電端出力は174万kWとなる。

これに対し、MCFC/深冷分離方式では同じ放出量の場合、相対的に小さな消費動力で済むた



(注) NG火力及びMCFCの出力は、各々100万kWであり、送電端出力は、その合計出力からCO₂分離用動力を引いた値である。

図-10 送電端出力とCO₂放出量の関係

表2 CO₂回収方式の比較 (CO₂放出量を同じとして比較したケース)

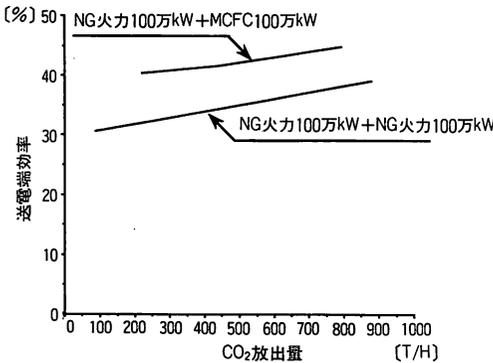
| 方 式 | 溶 液 吸 収 方 式 | M C F C 方 式 |
|-------------------------|-------------|-------------|
| | | |
| 発 電 出 力 | 200万kW | 200万kW |
| 燃 料 量 | 334T/H | 302T/H |
| CO ₂ 発 生 量 | 938T/H | 848T/H |
| CO ₂ 放 出 量 | 469T/H | 469T/H |
| CO ₂ 分 離 動 力 | 26万kW | 8万kW |
| 送 電 端 出 力 | 174万kW | 192万kW |
| 送 電 端 効 率 | 33.9% | 41.6% |

め送電端出力は192万kWと大きくなる。

CO₂放出量235T/Hの場合には溶液吸収法での送電端出力は162万kW, MCFC/深冷分離方式が190万kWとなり, 溶液吸収法ではCO₂回収のための消費動力が増設発電所の送電端出力の実に38%に達してしまう。(図-10参照)

(イ) 従って溶液吸収法では新設分に相当するCO₂放出量を減少することは可能であるが, 新設相当分のCO₂放出量を0にし, その上更に既設分に相当するCO₂を減らすことを考えた場合, 有効な方法ではない。これはCO₂放出のない発電所(例 原子力)を増設するのと同じまたはそれ以下の効果である。

(ニ) これに対し, MCFC/深冷分離方式では新設分のCO₂放出量を0とした上で, 更に既設分の約50%を削減しても, CO₂回収のための消費動力は十分小さく, 送電端効率も未だ40%と高いので, 発電所を新設しながら既設発電所のCO₂放出量を減らしていくことも可能である。(図-11参照)



(注1) NG火力の送電端効率は, 39%HHVとした。MCFCは, 図-9参照。

(注2) 送電端効率は, 発電端出力から発電所内動力及びCO₂分離用動力を引いて算出した。

図-11 送電端効率とCO₂放出量の関係

4. 結 言

従来の化石燃料エネルギーシステムにおいてCO₂は無用なものであり, すみやかに大気中に放出することにより, その処理は終わった。しかし, 温室効果による地球温暖化等, 地球環境問題に関連して, CO₂をそのまま大気中に放出することは困難となり, 深海貯蔵など経済的で無害なCO₂処理, メタノール合成に代表される再利用の後の大気放出, バイオマス, 植物工場などによる資源化などが必要とされている。これらの



図-12 通常の発電システム

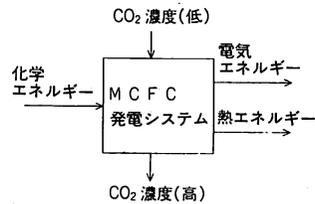


図-13 MCFC発電システム

CO₂処理プロセスは, CO₂の発生源が広範囲にわたり, 莫大な量となることから, 唯一の解決策が存在するわけではなく, 広く社会システムの中で複数の処理システムがエネルギーシステムと結合して用いられてゆくことになるものと思われる。

このようなすべての処理システムにおいてCO₂を処理しやすい形で供給する機能が必要とされると考えられ, MCFCを用いる炭酸ガス回収システムはこのようなエネルギーと物質の流れの中で重要な役割を果たすものと考えられる。すなわち, 従来の発電システムは図-12に示すようにエネルギーの変換機能のみを有するのに対して, MCFC発電システムでは図-13に示すように, 発電機能に加えて, CO₂の濃縮機能(1種のエントロピー制御機能)を兼ね備えており, CO₂が化石燃料発電システムの中で根源的物質であり, 地球環境問題の中で, CO₂排出量の抑制が求められている折から, MCFCのCO₂濃縮制御機能は今後大きな役割を果たすものと考えられる。

参考文献

- 1) 紺谷健一郎; 「エネルギーと環境」講演会資料 1989年6月, 日本技術経済センター
- 2) T. G. Benjamin, E. H. Camara, L. G. Marianowski; Handbook of Fuel Cell Performance, May 1980, DOE
- 3) 内山洋司; 最近の環境問題と炭酸ガス処理技術, エネルギー・資源 10巻4号 (1989), 84~87