

CO₂回収を目的とした SOFC 運転法の解析

谷内拓哉¹ 大庭貴弘¹ 荒木拓人¹ 恩田和夫¹ 嘉藤徹²

1 豊橋技術科学大学 電気電子工学系

2 産業技術総合研究所

Analysis of SOFC operating condition for CO₂ recovery

Takuya Taniuchi¹ Takahiro Ohba¹ Takuto Araki¹ Kazuo Onda¹ Toru Kato²

1 Dept. Electrical & Electronic Engi., Toyohashi University of Technology

2 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Abstract

Global warming is mainly caused by CO₂ emission from the thermal power plant, which burns fossil fuel. One of the countermeasure technologies to prevent the global warming is CO₂ recovery from confusion flue gas and CO₂ sequestration at underground or in the ocean. Solid Oxide Fuel Cell can produce high concentration CO₂, because reformed fuel gas reacts with oxygen electro chemically without being diluted by nitrogen. So we have calculated SOFC operating condition for getting high concentration CO₂ by high utilization of reformed fuel through multistage SOFC. The calculated result shows that CO₂ concentration of 99.96% after condensing water can be obtained when the total fuel gas utilization is 99.99% at the final(fifth) stage of SOFC.

1.まえがき

燃料電池は従来の発電システムに比べ高効率で環境汚染が少ないことから急速に研究・開発が進められている。その中で、固体酸化物燃料電池 (SOFC) は運転温度が約 1000 と高く、高温の排熱を利用できることから高効率発電が期待されている。しかし、SOFC は一般的に化石燃料を改質して燃料とすることから、排出ガスには CO₂ が含まれる。一方、近年の地球温暖化は大気中への CO₂ 放出が大きな原因の 1 つであるため、現在、火力発電所から出る CO₂ の回収技術も研究・開発されている。その一環として回収した CO₂ を液化して地下または海底に貯留する方法が検討されている。

燃料電池は燃料と空気を電解質を挟んで電気化学的に反応させて発電するので、ボイラやガスタービンによる火力発電所のように燃料と空気を混合させて燃焼反応をさせる必要はない。また、SOFC では燃料側に酸素が移動してくるので、SOFC で完全に反応させれば燃料排ガスは CO₂ と H₂O だけになる。H₂O は凝縮させれば簡単に除けるので、火力発電のように燃焼排ガス中から CO₂ を分離する特殊な操作をせずとも高純度の CO₂ が得られる。しかし、そのために SOFC で燃料を高い利用率で発電させると、セル電圧が下がるため、従来の SOFC の運転法に加え、下流一部の SOFC を高燃料利用率で更に運転したり、場合によっては SOFC の一部に電力を注入して酸素ポンプとして酸素を燃料側に移動させることも必要となる⁽¹⁾。

そこで、我々は従来の SOFC の下流側セルを分離し、SOFC の排出 CO₂ 濃度が H₂O を除いた後に 99.95% 以上となる高燃料利用率条件における解析を、我々の解析プログラム⁽²⁾を用いて実行した。その際、CO₂ 分離用 SOFC を一段とし燃料利用率を上げると下流側で起電力が小さくなり過ぎ、上流側の高い起電力により一部の電流は電極内でガスの流れ方向に循環するという現象を発見した。よって、その循環電流と低電流密度領域を防ぐために、CO₂ 分利用 SOFC を多段に分割したので、これらの計算結果を報告する。また、水素の流れ方向への拡散も考慮したのでその結果も報告する。ただし、SOFC は YSZ を電解質とする高温型とし、高燃料利用率では問題もあろうが既報⁽²⁾の過電圧式を用いてセル性能を解析した。水を除いた CO₂ 濃度は現行のアミン法による値 99.95%⁽³⁾を目標とした。

2.解析法

2.1 セルの構成

図 1 に計算に用いた平板型 SOFC の並行流セル(a)と単セル(b)の構成を示す。セルの上下は単セルがスタッキングされ、等電位と仮定した。x 方向に燃料と空気が流れ、電流が変化し、z 方向に電位が分布し、y 方向にはセル要素が周期的に並ぶものとする。各セルの寸法は表 1 に、過電圧式を表 2 に示す。ここで、燃料であるメタンはセルに入る前に外部改質され、改質平衡状態で燃料流路入り口に供給される。シフト反応は早いとされるので外部改質器と燃料流路においてシフト平衡とした。表 2 に示した過電圧式は高燃料利用率では問題もあろうが、データが無いので、本研究では従来の過電圧式を用いた。その他の物性値などについては既報⁽²⁾と同様である。

Table1 Cell size

Component	Size[m]
flow channel width	$W_{ch}=1 \times 10^{-3}$
flow channel length	$l_{ch}=1 \times 10^{-3}$
rib width	$W_{rib}=0.5 \times 10^{-3}$
interconnector length	$l_{int}=1.5 \times 10^{-3}$
air electrode thickness	$t_a=35 \times 10^{-6}$
fuel electrode thickness	$t_f=35 \times 10^{-6}$
electrolyte thickness	$t_e=100 \times 10^{-6}$

Table2 Activation overpotential · YSZ ionic resistivity

	Current density (i_e/Acm^{-2}) for activation overvoltage(V_{act})	Surface electric conductivity (S/Sm) at the electrode interface
fuel side	$i_e = \frac{RT}{3F} s_f \left\{ \exp\left(\frac{2FV_{act,f}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-2FV_{act,f}}{RT}\right) \right\}$	$S_f = 125.6 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-138000}{RT}\right) P_{O_{2,f}}^{0.15}$
air side	$i_e = \frac{RT}{4F} s_a \left\{ \exp\left(\frac{2FV_{act,a}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-2FV_{act,a}}{RT}\right) \right\}$	$S_a = 62.7 \times 10^6 \exp\left(\frac{-136000}{RT}\right) P_{O_{2,a}}^{0.5}$
YSZ ionic resistivity ($\rho_e/\Omega m$)		
$\rho_e(T_e) = 3.61 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{10092}{T_e}\right)$		

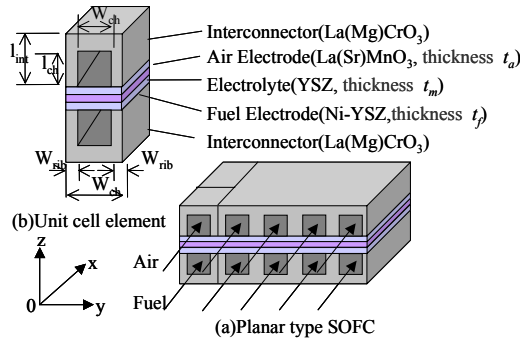


Fig.1 Planar cell element and its unit cell for parallel flow SOFC

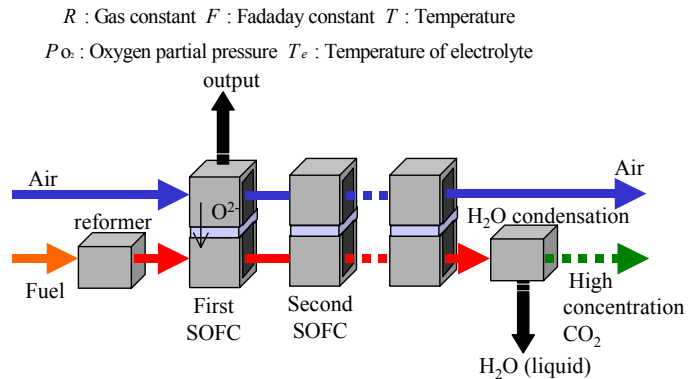


Fig.2 Schematic diagram of SOFC system

2.2 システムの構成

図 2 に多段平板型 SOFC のシステム構成を示す。まず、燃料を改質した後、1 段目の SOFC へ供給し、従来通り発電する。1 段目から排出されたガスは 2 段目、3 段目と直列に入り、低電流密度で燃料 H_2 を反応させる。なお、セルとセルの間は熱損失がなく断熱的に供給されると仮定した。SOFC の最終段を出た排出燃料ガスは 25 のシフト平衡とした。CO₂ を回収するために H₂O を凝縮分離し、H₂O を除いた CO₂ の濃度を 99.95% 以上に高めることを目標とした。

2.3 計算条件

計算条件として、1 段目 SOFC はセル長さ 20cm、セル平均温度 900、燃料利用率 η_f を 85%、空気利用率を 30%、平均電流密度 0.3A/cm²、セル運転圧力 0.1MPa、S/C=2.5 とした。2 段目以降では前段で残った燃料の約 15% を反応させ、最終段セル出口で高濃度 CO₂ が得られるようセルを直列に多段接続させた。2 段目以降では、適宜セル長さを 3~9cm、燃料利用率を 70~90%、平均電流密度を 0.001~0.3A/cm² に変化させた。他の運転条件や物性値は 1 段目と同様とした。

3. 計算結果

3.1 水素拡散を考慮しない2段構成の SOFC

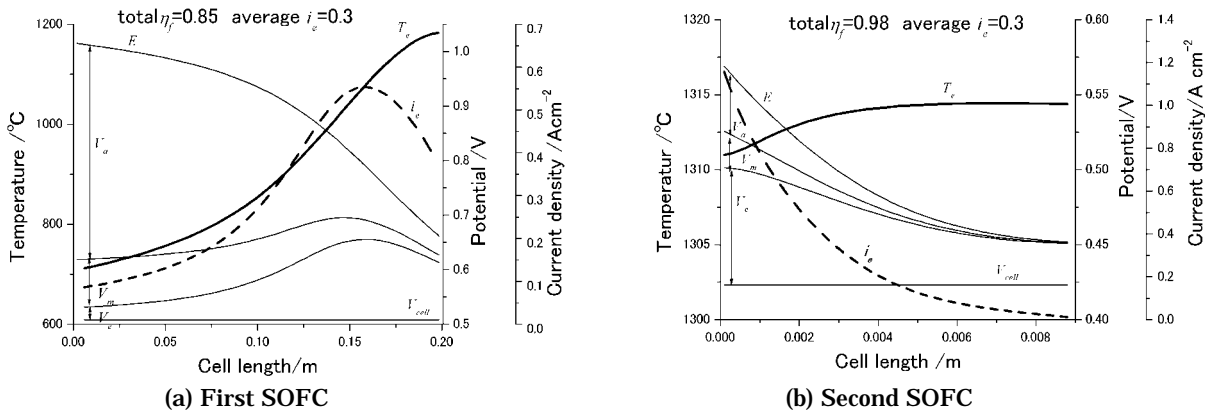
図3に通常の発電を主目的とした1段目とCO₂濃縮用の2段目SOFCにおけるガス流れ方向電流と電位・温度の分布を示す。図4は、計算を行ったSOFCの等価回路である。総合利用率が98%を高く設定した場合、2段目のSOFCではセル下流側で起電力が極めて小さくなった。その結果、一部の電流は空気極内をガスの流れ方向に流れ、燃料極はガス流れとは逆方向に循環することで、大きな内部損失が生じている事がわかった。この結果を詳しく調べるために図5の各層における電位分布を見ると、燃料側電極層で下流側に向かって電位が上昇し、反対に空気側電極においては下降していることがわかる。なお、図3(a)において下流側で電極抵抗過電圧 V_a が大きくなるのは、イオン抵抗過電圧 V_m が温度上昇にともなって下がるのに対し、電極抵抗は一定としたためである。

3.2 水素拡散を考慮しない多段構成の SOFC

3.1項の計算結果から、下流側のセルを分離し循環電流が起こりにくいようにSOFCを5段構成とした解析を行った。図7に総合燃料利用に対するH₂Oを除いたCO₂濃度を示す。総合燃料利用率が99.99%においてH₂O除去後のCO₂濃度は99.96%となった。この時の2~5段目SOFCの流れ方向に対する電流と電位の分布を図6(a)~(d)に示す。3段目以降は、ほぼセル入り口近傍のみに電流は流れたが、全てのSOFCで、セル電圧 V_{cell} は低いが発電モードとなり、酸素分離ポンプモードとはならなかった。

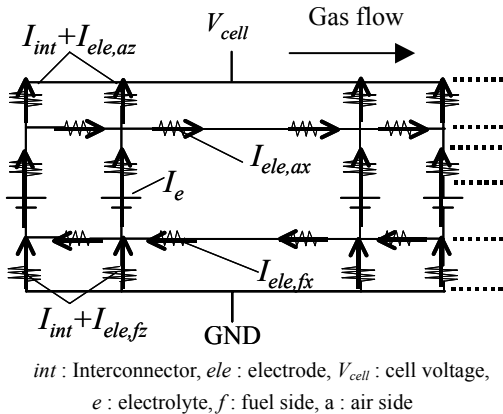
3.3 水素ガスのガス流れ方向拡散を考慮した SOFC

3.2項の計算結果では、水素ガスの流れ方向拡散を考慮していなかったが、より現実的な解析とするため、水素ガス拡散を考慮した計算も行った。図8にガス流れ方向水素モル流量の1段目における分布と電流分布を水素拡散の有無に対して示した。しかし、水素拡散効果による大きな電流密度変化は見られなかった。現在、2段目以降の水素拡散と拡散過電圧等を考慮した計算を進めている。



E : Nernst potential V_a : Activation over potential, V_m : Electrolyte resistive over potential
 V_e : Electrode resistive over potential, V_{cell} : Cell voltage, i_c : Current density

Fig.3 Distribution of Current density and cell potential, temperature along flow direction



int : Interconnector, ele : electrode, V_{cell} : cell voltage,
 e : electrolyte, f : fuel side, a : air side

Fig.4 Equivalent circuit of SOFC

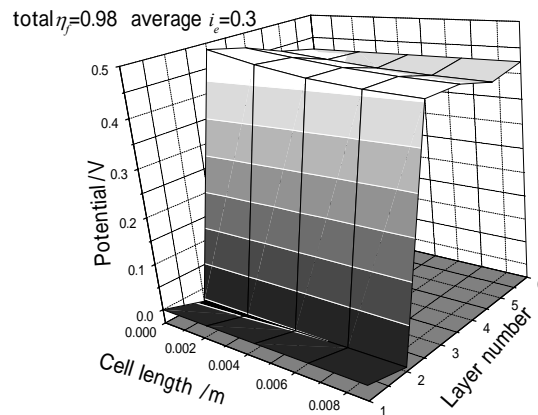


Fig.5 Potential distributions of second SOFC

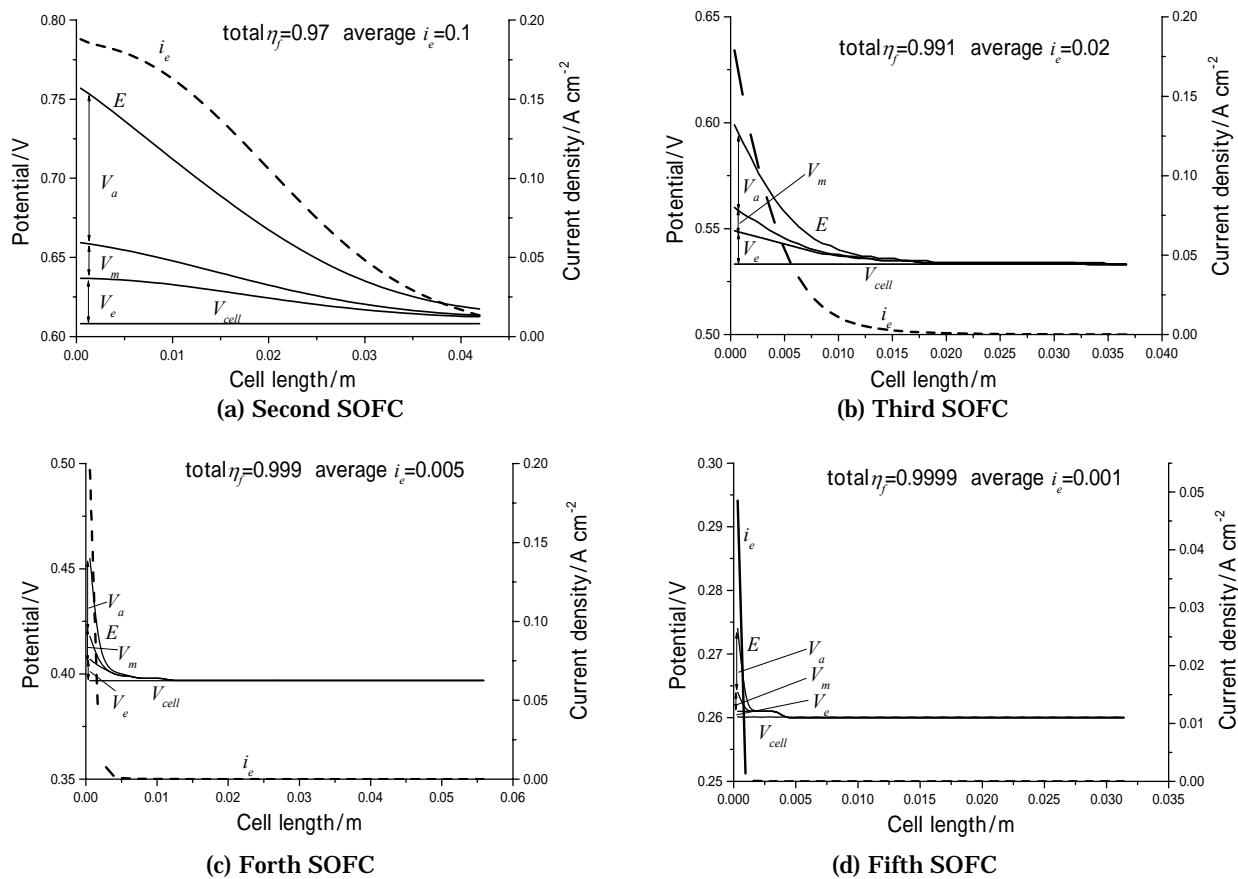


Fig.6 Distribution of current density and potential along flow direction

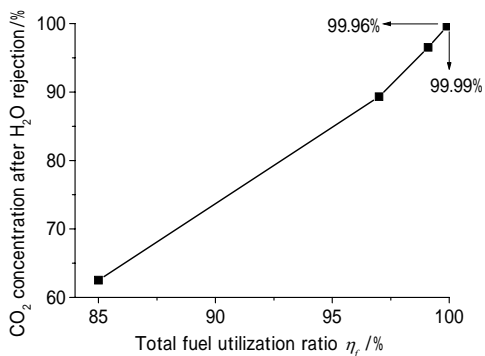


Fig.7 Change of CO₂ concentration by total fuel utilization ratio

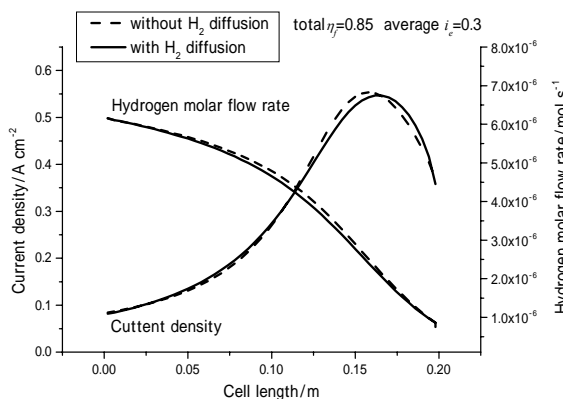


Fig.8 Distribution of hydrogen molar flow rate and current density along flow direction

4.まとめ

CO₂回収を目的として高燃料利用率とし、SOFCを多段直列配置した計算を行い、最終段SOFCの総合燃料利用率が99.99%の条件では、水を除去したCO₂濃度が99.96%となることを明らかにした。全ての段のSOFCは発電モードであったが、上流側に大きく電流密度が偏った。より現実に近くするために拡散過電圧等を考慮した解析も現在進めている。

参考文献

- (1) Ahmed Lokurlu, Emst Riensche, Frank Thom and Detlef Stolten, 5th European SOFC Forum, pp972-981, (2002).
- (2) 岩成亨, 恩田和夫, 榊嘉範, その他5名, 第10回SOFC研究発表会, 206B, pp97-100(2001).
- (3) 三菱重工 飯島正樹氏よりの私信.