

CH₄の部分酸化を用いた燃料電池のエクセルギー評価Exergy Analysis of Oxidative Reforming of CH₄ in Solid Oxide Fuel Cell

石 原 達 己*

Tatsumi Ishihara

1. はじめに

燃料電池とは、H₂Oの電気分解の逆の原理で、燃料の持つ化学エネルギーを利用して電力を得るように考えられた電気化学的なデバイスである。燃料電池では、燃料の化学エネルギーから直接、電気エネルギーに変換するので、カルノー効率の支配を受けず、高いエネルギー変換効率が達成でき、騒音もなく、また小型でも発電効率は低下せず、NO_xなどの大気汚染物質を発生しないという多くの特長を有する発電方法である。そこで、燃料電池は次世代の発電方法として期待され、現在、精力的に開発が行われている。燃料電池では電解質に用いる材料によって分類され、アルカリ水溶液を電解質とする燃料電池は宇宙開発で電源として、早くから活用され、スペースシャトルでは3器のアルカリ型燃料電池が搭載され、活躍している。一方、ナフィオン等のプロトン伝導性の高分子を電解質とするポリマー燃料電池は電気自動車の電源として期待され、開発されている。この電池ではPtの使用とCO被毒という問題はあるが、作動までの時間が短く、比較的容易に組み立てられるという特長から実用化に対して大きな期待が寄せられている。ところで、電解質として酸化物電解質を用いた燃料電池はSOFC (Solid Oxide Fuel Cell) と呼ばれ、作動温度が600℃以上と高いので、とくに発電効率が高く、多様な燃料をそのまま用いることができるなど、多くの特長がある。現在、SOFCはその実用化が精力的に検討されている¹⁾。

ところで、燃料電池では、燃料極上で酸化反応および酸素極上では還元反応が進行する。そこで、燃料電池型反応器では、燃料電池の電極反応を利用して反応を進め、目的とする生成物を得るといふ触媒と電気化

学デバイスの概念の融合である。このような電池の異なる電極上で起こる化学反応はある意味では、不均一触媒上で起こる反応のモデル化でもある。つまり、均一雰囲気中で作動している触媒上では、触媒上のいずれかのサイトで吸着種は還元反応を受け、いずれかのサイトで酸化が進行する。そう考えると触媒はある意味では、電池の短絡状態に類似している。図-1にはCH₄の酸化反応を例にとりこの概念を模式的に示した。図-1(a)に示すように従来の触媒上で、CH₄とO₂が解離的に吸着して反応すると仮定すると、酸素の解離は還元的であり、CH₄との反応は酸化的である。このとき、この両者間で反応が進むならば、触媒内部はたぶん電子が両サイト間を短絡状態で移動していることになる。一方、これを本稿で取り扱う電池型の触媒反応器で考えると図-1(b)のようになる。電解質中では電荷を運ぶのはイオンであり、この点は触媒とは異なるかもしれないが、電極反応に着目すると、そこでは、酸化と還元という異なる役割を荷なった電極触媒が分離されて独立に動作することになる。そこで、従来は酸

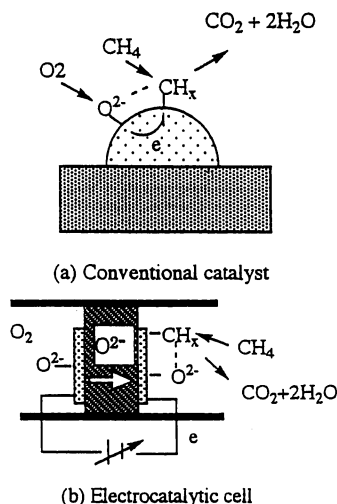


図-1 従来の触媒と燃料電池型反応器の比較

* 大分大学工学部応用化学科助教授
〒870-1192 大分市旦野原700

化するサイトと還元するサイトが渾然として一つの表面に存在する触媒に比べると、各反応に適した性質をもった触媒を効率的に設計し、使えるので、電池をうまく利用するとより優れた反応場を提供することが可能になる。さらに、電池型の触媒反応器では外部に電位という形で、触媒上の化学ポテンシャルを信号として取り出せる²⁾ので、触媒のエネルギー状態の分析が可能であるし、また、場合によっては両触媒間に流れるイオンのフラックスを制御すると電極触媒能を外部から制御することも可能である。本稿では現在、筆者らが検討している固体電解質を利用した触媒反応により、 CH_4 の部分酸化を行ったときのエクセルギー解析について述べる。なお、燃料電池型触媒反応器そのものについては既に優れた総説があるので、そちらも参考にさせていただきたい^{3~6)}。

2. 燃料電池の熱力学とエクセルギー評価

まず、燃料電池型触媒反応器によるエクセルギー解析を述べる前に、通常の燃料電池での熱力学を概観する。燃料電池での熱効率は電池内部で、起こる反応の自由エネルギー (ΔG) と反応エンタルピー (ΔH) の比、 $\Delta G/\Delta H$ で定義される。現在、一般的に検討されている H_2 を燃料とする燃料電池では $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ という反応が進むので、燃料電池の効率 $\Delta G/\Delta H$ の温度依存性をカルノー効率と比べて表わすと図-2 のようになる。つまり、低温では燃料電池では極めて高い効率を得られるものの、温度の上昇とともに、理論効率は低下し、室温を低熱源とすると 800°C 以上ではカルノー効率の方が高くなる。このように、燃料電池で得られる電気エネルギーの最大値は $-\Delta G$ であるので、燃料電池の理論熱効率は

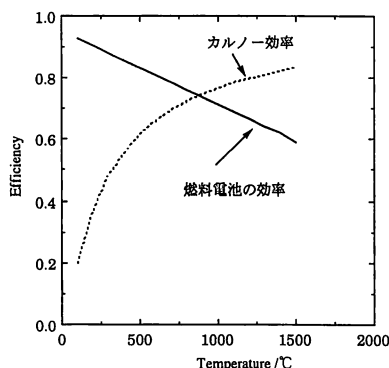


図-2 燃料電池の理論効率と室温を低熱源とするカルノー効率の温度依存性

$$\varepsilon = -\Delta G/\Delta H = 1 - T\Delta S/\Delta H$$

となる。したがって、燃料電池では用いる反応の ΔS の符号によっては ε が 1 を超える場合があり得ることになる。つまり、このような状態では環境からのエネルギーの吸収を意味するものであり、環境から熱エネルギーを吸収して電力として出力することが可能となると予想される。

一方、燃料電池にも、当然、不可逆過程が存在し、これが、いわゆる分極現象と言われるものである。実際に電流を取り出すと作動電圧 V は平衡電位 E より η だけ低下することになる。この η には活性化過電圧 η_a 、濃度過電圧 η_c 、および抵抗過電圧 η_r が含まれる。 η_a は電極における反応の活性化エネルギーを電圧で与えるために現われるもので、電極触媒の活性を向上させ、活性化エネルギーを低減することで、低減される。一方、 η_r は電極における反応物質の供給速度が不十分な場合に現われるもので、電極の多孔度を適当にし、反応ガス圧などを増加させることで、低減できる。一方、 η_c は電極、電極と電解液との間の接触抵抗および電極間の電解液および、電気的抵抗 R によるもので、伝導率の大きな電極、電解液および電極間距離をできるだけ小さくすることで、低減できる。

機関のエクセルギー効率を計算する上では、石田らにより、提案された熱力学的なコンパスが非常にわかりやすい⁷⁾。そこで、図-3には H_2 の燃焼を行う燃料電池の 1000°C での熱力学的コンパスを示した。 H_2 の燃焼反応のベクトルは図-3に示すように 45° の傾きを持つ直線よりわずかに小さく、電気エネルギーはエクセルギー変化 ($\Delta \varepsilon$) = エントロピー変化 (ΔH) という 45° の直線上に乗る、エクセルギー損の無い良質な

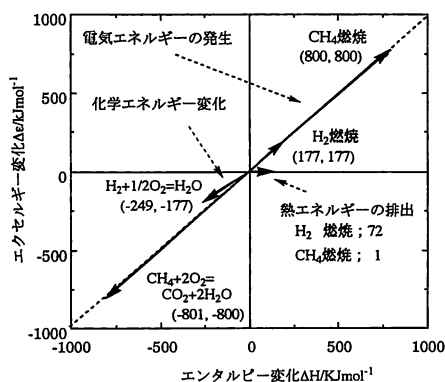


図-3 H_2 および CH_4 の酸化を用いた燃料電池の 1000°C での熱力学的コンパス

表1 SOFCのエクセルギー解析の結果

	Casa 1		Casa 2		Casa 3	
	Energy	Exergy	Energy	Exergy	Energy	Exergy
Fuel input	100	100	100	100	100	100
Work output	58.1	56.2	66.8	64.6	75.5	73.0
Exhaust gas (Flow No.11)	25.9	6.0	16.6	9.5	21.0	4.3
Heat to surroundings	3.9	2.9	4.5	3.2	3.5	2.6
Vaporization	12.1	6.5	12.1	6.5	—	—
Irreversibility in system units		28.6		16.2		20.2

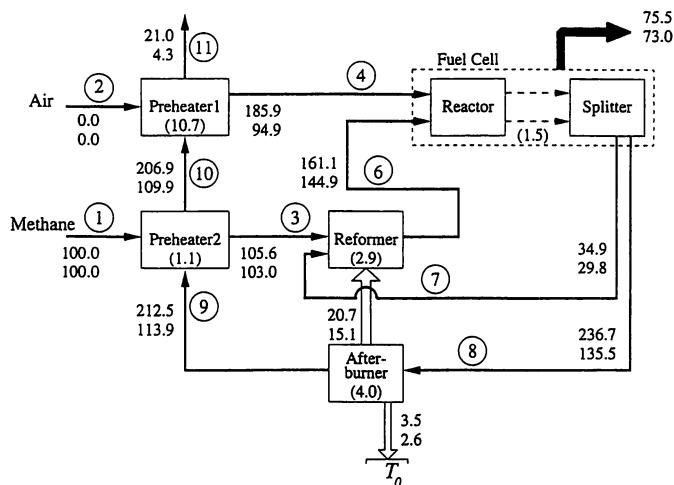


図-4 SOFCのエクセルギー解析結果

エネルギーである。そこで、ベクトルの傾きの違いだけ、 H_2 を燃料とする燃料電池では熱エネルギーの排出を伴い、これがエクセルギー損を生じることになる。一方、 $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ で表わされる CH_4 の酸化反応の ΔG はほぼ ΔH に等しく、図-3に示すように 45° の直線上にほぼ乗っている。そこで、エクセルギー損を考えた場合には H_2 を燃焼するより、 CH_4 を直接燃焼する方がはるかに効率的で、大きなエネルギーが得られる。

ところで、燃料電池のエクセルギー解析はかなり以前より、各種の燃料電池およびそのプロセスについて解析が行われているが、ここでは比較的最近、行われた外部に CH_4 の水蒸気改質反応器を有するSOFCのエクセルギー解析の結果を紹介する⁸⁾。図-4には解析結果を示した。このプロセスでは燃焼ガスの一部をリサイクルし、燃料に対して6倍量の空気を送入した場合を想定している。図中上段がエネルギーで下段がエクセルギー値、各プロセス内の数値は不可逆性に起因するエクセルギー損を示している。また、表1には各過程でのエネルギーとエクセルギーの収支をまとめて示した。この表には、Case1として、排ガスの一部をリ

サイクルしない場合、Case2として、燃料に対する化学量論量の空気を送入した場合、そして、Case3が図-4に示したプロセスの解析結果をまとめたものである。明らかなようにエネルギーの損失は主に排ガスにより持ち去られる熱エネルギーであり、エクセルギー損は、各ユニット、とくに空気の予熱過程とアフターバーナーにおける不可逆性にあることがわかる。また、燃料電池自身でのエクセルギー損はきわめて少なく、燃料電池が優れた発電方法であることがわかる。図-4の解析結果から、排ガスのリサイクルは電池発電プロセスの効率を大きく向上させ、約73%のエクセルギー効率を達成できることがわかる。以上から、 H_2 の酸化を行う燃料電池そのものもかなり高いエクセルギー効率を有する興味深いプロセスであることが理解できる。

3. CH_4 の部分酸化を内部改質とする燃料電池の熱力学とエクセルギー評価

次に現在、筆者が検討を行っている CH_4 の部分酸化を内部改質とする燃料電池のエネルギーおよびエクセルギー解析を紹介する。燃料電池は完全酸化反応が一般的に検討されるが、この燃料電池では CH_4 を次

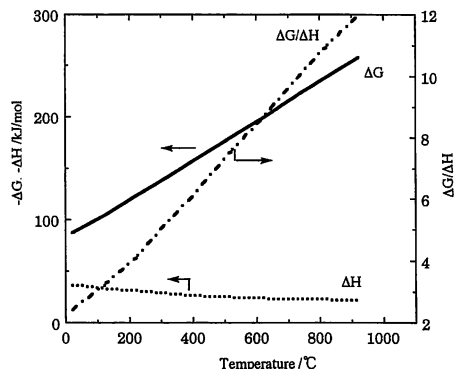
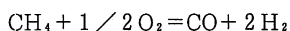


図-5 CH_4 部分酸化反応の ΔG , ΔH および $\Delta G/\Delta H$ の温度依存性

式に従って、部分酸化する。



この反応は分子数が2倍に増える反応であり、図-5に示す様に ΔG が ΔH に比べると約10倍大きな反応である。そこで、先の燃料電池の効率に従うと図-5に示す様に、 ε は温度が高くなるほど高くなり、1000°Cでは約10と極めて大きな値となる。そこで、 CH_4 の部分酸化を内部で進める燃料電池では、環境から $T\Delta S$ の形で熱エネルギーを吸収し、電力に変換できることになる。

図-6には本プロセスのプロセス解析の結果を示した。本燃料電池プロセスは熱電変換を行うための高温熱源から熱エネルギーを取り込み、これを用いて CH_4 を加熱し、所定の温度で CH_4 の部分酸化を進行させ、 $-\Delta G$ を電力として取りだし、低温度の熱源に熱を排出後、 CO と H_2 を排出するものである。このプロセスでは原料の CH_4 と空気の加熱、および燃料電池の温度

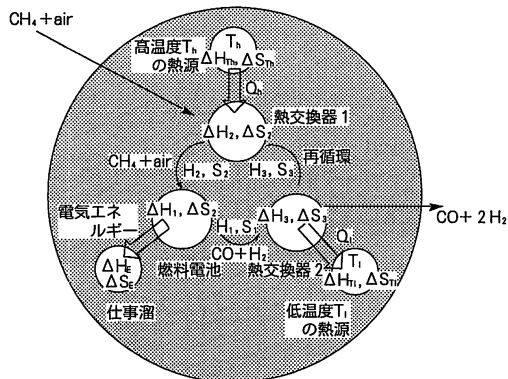
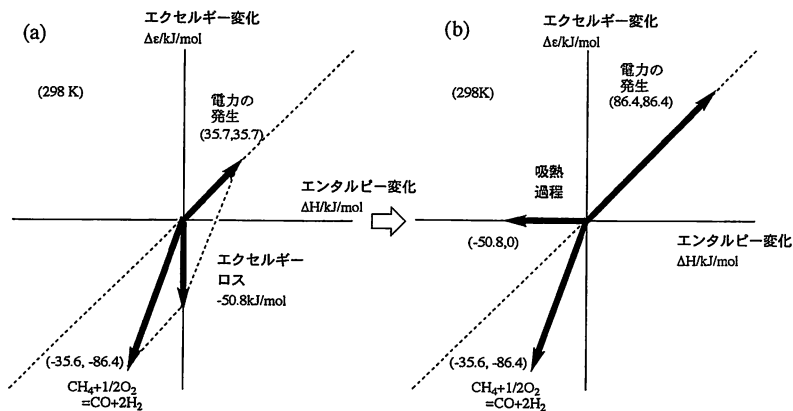


図-6 CH_4 の部分酸化を用いた燃料電池のプロセス図

を維持するために熱エネルギーの投入を行い、排出された CO と H_2 の混合ガスを冷却する過程で、熱エネルギーを一部回収する。このプロセスでは電池を加熱する形で、熱を投入し、この熱と反応熱を電気エネルギーとして排出する。つまり、熱-伝変換器としての側面を有する。一方、現在、 CH_4 の部分酸化は天然ガスのアップグレーディング法として注目されている⁹⁾。この反応そのものは発熱反応で、合成ガスを与えるという興味ある反応で、この反応を合成ガスの合成反応とすることで、 CO/H_2 経由での CH_3OH 合成におけるエクセルギー効率を大きく向上できるとしたエクセルギー解析結果も報告されている¹⁰⁾。

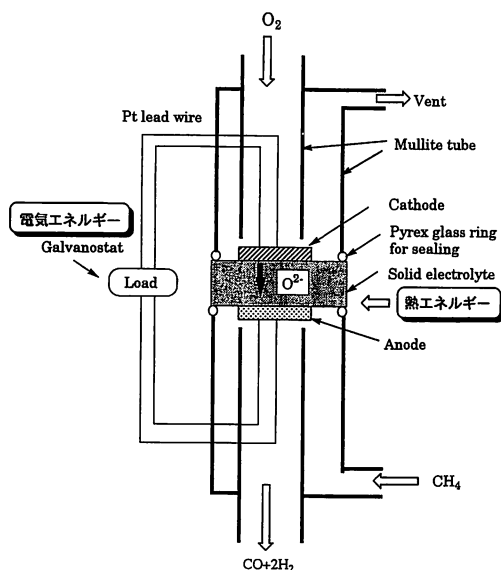
図-7には熱力学的コンパスによる CH_4 部分酸化の表現と燃料電池による電力の発生を示した。 CH_4 部分酸化は混合型領域にベクトルを有する興味ある反応で、仕事の質より高い仲介エネルギーを放出する反応である。しかし、この反応だけを用いて電力を得ると仮定



(a) CH_4 部分酸化のみによる電力の発生

(b) CH_4 部分酸化に吸熱過程を組み込んだプロセスによる電力発生

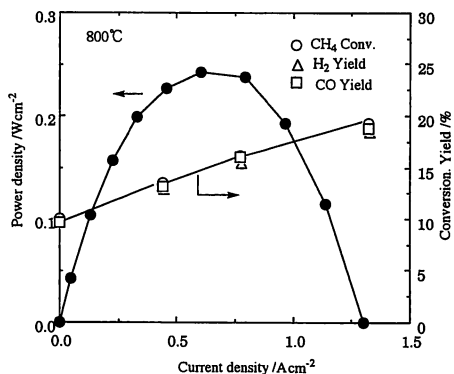
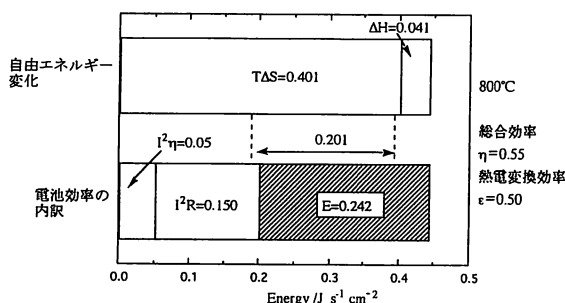
図-7 熱力学的コンパスによる CH_4 部分酸化の表現と燃料電池による電力の発生

図-8 検討したCH₄の部分酸化を用いた燃料電池

すると、図-7(a)に示すようにプロセスとしては大きなエクセルギー損が発生する。そこで、この反応に図-7(b)に示すように与エネルギー型のプロセスを組み合わせることで、電力発生に対するエクセルギー損を最小にすることができる。この与エネルギー型のプロセスとしては反応でも良いし、直接熱と言うエネルギーでも良い。ここでは、排熱の回収を意識して、燃料電池と同じ温度での熱が入ってくるとした。

現在、CH₄の部分酸化反応については、燃料電池を反応器として検討した研究例がいくつか報告されている^{4, 11)}。筆者らも、従来の研究で図-8に示すようなCH₄を燃料にO₂を酸化剤とする、この熱力学的に興味ある燃料電池の発電特性を検討した^{12, 13)}。そこで、以下では筆者たちの研究例を紹介した。このプロセスは電解質として、優れた材料を用いることで、熱力学的に予想される吸熱過程の燃料電池を実現できる。図-9には電解質にLaGaO₃系酸化物を用いたセルにおいて800℃でCH₄転化率、CO、H₂収率および電力密度の電流密度依存性を示した。ここで、LaGaO₃系酸化物は、筆者らが見出した新規な高酸素イオン伝導体であり、別に詳しい総説があるので、興味のある方はそちらを参考にいただきたい¹⁴⁾。

図-9に明らかな様に、電力密度が大きいほど、つまり、電力を取り出すほど、反応は促進され、CH₄転化率は向上し、短絡状態では約20%までCH₄転化率は向上した。このとき、反応はほぼ化学量論的に進行

図-9 800℃におけるCH₄転化率、CO、H₂収率および電力密度の温度依存性図-10 転化したCH₄を基準として求めたCH₄の部分酸化を用いた燃料電池のエネルギー収支

しており、転化したCH₄とほぼ同じ量のCOおよび約2倍量のH₂が生成した。CO₂の生成が認められないこと。および反応前後での炭素収支が合っていること。さらに、目視による観察などから炭素の生成は認められていない。また、電力として約250mW/cm²という、発電装置としても十分大きな電力が得られることがわかった。

そこで、図-10には転化したCH₄を基準として求めた本プロセスの燃料電池としてエネルギー収支を示した。本電池では先に述べたように反応に伴う-ΔGに相当するエネルギーの電力を得ることができるが、電池の不可逆過程としての電極過電圧(Iη)とオーム損(I²R)があり、この部分のエネルギーは電力に変換できない。そこで、図-10では実測された電池の不可逆成分のエネルギーも示した。現在のセルでは電解質が0.5mmと厚いので、電池の不可逆成分はほとんどがオーム損であり、電池効率の向上のためにはこの不可逆成分を低減する必要がある。しかし、図-10に示すように現在のセルでは機関全体としてはエネルギー変換効率は約55%であり、とくにTΔSとして取り込

んだ熱当りの電力変換効率を求めると、約50%と極めて高い熱電変換効率が、実験的に達成できていることになる。これは現在、検討されているペルチェ素子などの熱電変換方法と比べても、極めて高い効率である。一方、このプロセスのエクセルギー損は、先の通常のSOFCの場合と同様に、主に電池の不可逆成分によって生じており、また、室温を基準としてプロセス全体を考えると、主なエクセルギー損は電池より、むしろCH₄の加熱、および排ガスからの熱回収過程において生じる。しかし、このプロセスは熱の回収プロセスとしては、熱を熱として回収する従来のプロセスに比べると、電力として回収できるので、エネルギー回収に伴いエネルギーの質はむしろ向上し、エクセルギー損の少ない熱回収プロセスとして極めて興味深いプロセスであると考えられる。

4. おわりに

以上、本稿では燃料電池のエクセルギー評価を紹介するとともに、CH₄の部分酸化という、混合型の反応を利用した熱力学的にも、工業的にも興味深いプロセスを紹介した。このプロセスは燃料電池という電気化学的デバイスを用いて、環境から熱エネルギーを吸収しながら電力に変換する新規な概念の燃料電池であり、この電池自身はもちろん、熱的には自立できないが、排熱のエネルギー回収への応用を考えると、有効なプロセスである。一方、このプロセスは生物のエネルギー発生プロセスとも共通点がある。即ち、生物は仕事エネルギーを筋肉といふデバイス中でのアデノシン3リン酸(ATP)の加水分解により得ている。このATPの加水反応も混合型に分類される、数少ない反応で

あり、生物は室温という環境から熱エネルギーを吸収し、このATPの加水分解を進め、仕事エネルギーを得ている。熱力学的には、CH₄の部分酸化を行う燃料電池もまったく同じことを、高温で行っている訳で、この点においても、燃料電池を用いてCH₄の部分酸化を進めることはおもしろい概念である。

引用文献

- 1) N. Q. Minh and T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Elsevier (1995)
- 2) C. G. Vayenas, M. H. Saltsburg, J. Catl., 57, 296 (1976).
- 3) 大塚 潔, 触媒, 27, 526 (1985)
- 4) 竹平勝臣, 触媒, 39, 330 (1997)
- 5) D. Eng, M. Stoukides, Catal. Rev. Sci. Eng., 33, 375 (1991)
- 6) J. O'M. Bockris, Z. S. Minevski, Electrochim. Acta., 39, 1471 (1994).
- 7) 石田 "熱力学 基礎の理解と応用" 培風館, (1995)
- 8) K. W. Bedringas, I. S. Ertesvag, S. Byggstoyl, B. F. Magnussen, Energy, 22, 403 (1997).
- 9) U. Balachandran, J. T. Dusek, S. M. Sweeney, R. B. Poeppel, R. L. Mieville, P. S. Maiya, M. S. Kleefisch, S. Pei, T. P. Kobylinski, C. A. Udovich, and A. C. Bose, Am. Ceram. Soc. Bull. 74, (1) 71 (1995)
- 10) A. P. Hinderink, F. P. J. M. Kerkhof, A. B. Lie, J. S. Arons, and H. J. Kool, Chem. Eng. Sci., 51, 4701 (1996)
- 11) K. Sato, J. Nakamura, T. Uchijima, T. Hayakawa, S. Hamakawa, T. Tsunoda, K. Takehira, J. C. S. Faraday Trans., 91, 1655 (1995).
- 12) Y. Hiei, T. Ishihara, and Y. Takita, Solid State Ionics, 86-88, 1267 (1996)
- 13) T. Ishihara, Y. Hiei, Y. Takita, Solid State Ionics, 79, 371 (1995).
- 14) 石原達己, 表面, 35, 351 (1997)

協賛行事ごあんない

平成10年度資源・素材関係学協会合同秋季大会 資源・素材 '98 (北九州)

〔主 催〕 (株)資源・素材学会

〔会 期〕 1998年11月5日(木)～7日(土)

〔会 場〕 北九州国際会議場

(北九州市小倉北区浅野3-9-30,

Tel 093-541-5931)

〔内 容〕 分科研究会, 一般発表, ポスターセッション, 見学会, 懇親会

〔問合せ先〕 (株)資源・素材学会

東京都港区赤坂9-6-41

Tel 03-3402-0541, Fax 03-3403-1776