

平成 30 年 9 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04250

研究課題名(和文) エクセルギー再生ガス化とインテグレーションした超高効率SOFC発電システムの開発

研究課題名(英文) An Innovative Hydrogen and Power Coproduction System using Integrated Exergy Recuperative Biomass Gasification and SOFC

研究代表者

堤 敦司 (Tsutsumi, Atsushi)

東京大学・生産技術研究所・特任教授

研究者番号：00188591

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロチューブ型SOFCとバイオマス流動層ガス化炉を組み合わせたエクセルギー再生高効率発電システムの開発を行った。多段ディップコーティング法を用いて、イナータおよびカソード支持のSOFCを製作し、ポアフォーマー、焼結助剤の添加、材料粒子の粒径などによりマイクロ構造を制御し、高性能化できることがわかった。また、タールのモデル物質としてトルエンを用いて、熱分解および水蒸気改質の反応機構について調べた。その結果、改質触媒存在下で水蒸気を導入した場合は、ほとんど改質できることがわかった。また、移動層熱分解炉、気泡流動層ガス化炉及びびライザーからなる内部循環流動層ガス化炉を設計し製作した。

研究成果の概要(英文)：A novel hydrogen and power coproduction system based on the exergy recuperative biomass gasification integrated with solid oxide fuel cell was proposed. The performance of a novel micro-tubular solid oxide fuel cell (SOFC) with an inert or cathode support and an integrated current collector for the inner electrode fabricated by multi-step dip coating and co-sintering methods was improved in terms of the controlling its microstructural features. The internal circulating fluidized bed composed of a moving bed high-temperature pyrolyzer with the function of tar cracking, a bubbling bed char gasifier equipped with micro-tubular SOFC stacks, and a fluidized bed combustor of remained char was designed constructed.

研究分野：エネルギー工学

キーワード：マイクロチューブ型SOFC 循環流動層ガス化炉 エクセルギー再生 バイオマスガス化 タール改質

1. 研究開始当初の背景

CO<sub>2</sub> 排出量の削減には、再生可能エネルギーの導入促進と省エネルギーだけでなく、高効率発電技術の開発が不可欠である。これまで、申請者らは、石炭ガス化複合サイクル発電 (IGCC) において、ガスタービンの排熱を石炭水蒸気吸熱ガス化反応に用いてエクセルギー再生することで高効率化を図るエクセルギー再生型 IGCC (A-IGCC) を提案するとともに、三塔式循環流動層ガス化炉の開発を行ってきた。さらに、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) とインテグレーションしたエクセルギー再生型石炭ガス化燃料電池発電システム (S-IGFC) を提案し、その基盤となるマイクロチューブ型 SOFC の開発を行ってきた。そこで、本研究では、マイクロチューブ型 SOFC と流動層ガス化炉及び改質炉を組み合わせたエクセルギー再生高効率発電システムを提案し、開発のための基礎的研究を行った。

現在、提案されている石炭を原料とする IGFC のシステム構成とエネルギーの変換過程と各過程におけるエクセルギー率を示すエネルギー変換ダイアグラムを図 1 および 2 に示す。IGFC では、冷ガス効率を 80% 程度有するガス化後のガスを凡そ 7 : 3 の割合で SOFC とガスタービンに供給して発電を行い、両者の排熱を回収してスチームタービンでさらに発電することで、59.5% の発電端効率 (送電端効率 55%) が得られる。図 2 を見て分かる通り、IGFC は、ガス化炉において、部分燃焼によるエクセルギー損失が 26%、SOFC において、カソードに空気を導入し冷却することで、排熱を 300~350°C 程度の熱として回収しているが、これによるエクセルギー損失が 7.5%、ガスタービンにおいて、燃焼によるエクセルギー損失 3% と排ガスのエクセルギー損失 2.6+1.4=4% の計 7% のエクセルギー損失が発生している。つまり、IGFC システム全体では 40.5% のエクセルギー損失となっている。

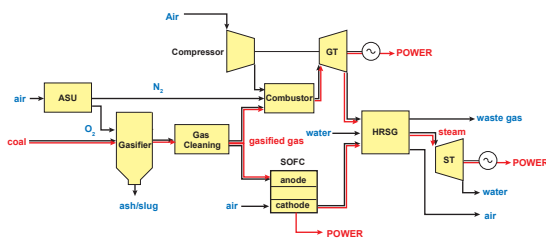


図 1 従来型 IGFC のシステム構成

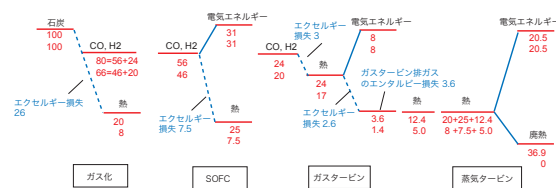


図 2 従来型 IGFC のエネルギー変換ダイアグラム

これらのエクセルギー損失を低減し、システム全体の発電効率を向上させるシステムとして、図 3 に示すような SOFC の排熱を用い石炭を 850°C 程度の低温にて水蒸気ガス化を行う S-IGFC を提案してきた。このシステムを用いることで、ガス化炉内の吸熱ガス化に必要な熱が SOFC 排熱からエクセルギー再生され循環利用により供給される、エクセルギー損失が 2%、ガスタービンを省くことによって、燃焼過程を経ることなくエクセルギー損失がなくなる、燃料電池の排熱を高温で利用することによりエクセルギー損失が 4% と劇的に減少する。結果、発電効率が 61% から 89% に向上する。また、ガスタービンを省くことでコストダウンが図れると予想される。

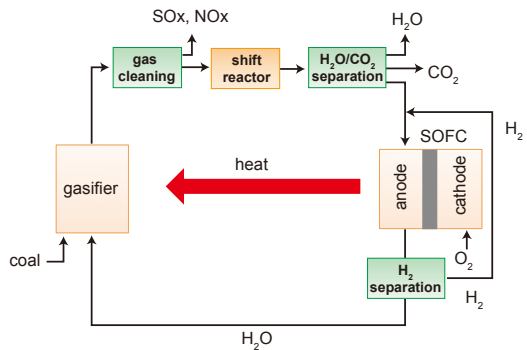


図 3 エクセルギー再生ガス化と SOFC (S-IGFC)

2. 研究の目的

本研究では、バイオマス発電を想定し、マイクロチューブ型 SOFC とバイオマス流動層ガス化炉及び改質炉を組み合わせたエクセルギー再生高効率発電システム開発のための基礎的研究を行った。具体的には、次の各項目を検討した。

(1) 出力を向上した燃料電池の開発

従来の SOFC は体積当たりの出力密度が小さく、大規模発電では設備が大型となる。申請者らは体積エネルギー密度が大きいイナート・サポートのマイクロチューブ型 SOFC 構造を提案してきた。この構造を軸として、最適な電極構造や集電システムの開発を行い、燃料電池の高出力化を図る。

(2) 燃料電池排熱をガス化炉に効率的に輸送する機構の提案

S-IGFC では SOFC 排熱をガス化炉の熱源とするエクセルギー再生ガス化を行う。前述のとおり、これを実現するには低温ガス化技術の確立とともに、熱の高効率輸送システムが必要となる。そこで、本研究では、マイクロチューブ型 SOFC のスタックを流動層ガス化炉に挿入して、直接熱源として利用する循環流動層ガス化炉を設計する。

(3) バイオマス低温ガス化反応機構の解明

本システムを実現するためにはバイオマスを固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の排熱温度

である 700-900°C と比較的低温の温度領域でガス化する必要がある。通常、ガス化炉内では熱分解反応とガス化反応が起こることが知られており、熱分解反応では、揮発分と固体であるチャーが生成する。揮発分中に含まれるタールは SOFC の燃料として使用することができないため、本発電システムの効率低下を招く。さらに、タールは配管閉塞などの問題を引き起こす。そこでタールの熱分解並びに水蒸気改質反応の反応機構を解明する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 出力を向上した燃料電池の開発

従来の SOFC は体積あたりの出力密度が小さく、これにより大規模発電では大きな温度勾配ができ、材料の耐久性にも悪影響を与える。そこで、本研究では新規のマイクロチューブ型の SOFC 開発を行った。既存のチューブ型の SOFC のセルの直径を小さくすることによって、逆に比例して反応面積は増やすことができる。出力 = (反応速度) × (反応面積) の関係であり、反応面積を増やすことによる出力の向上につながる。

まず、外径が 2-3 mm のマイクロチューブ型 SOFC の製造方法として、図 4 に示すような多層ディップコーティング法を開発した。

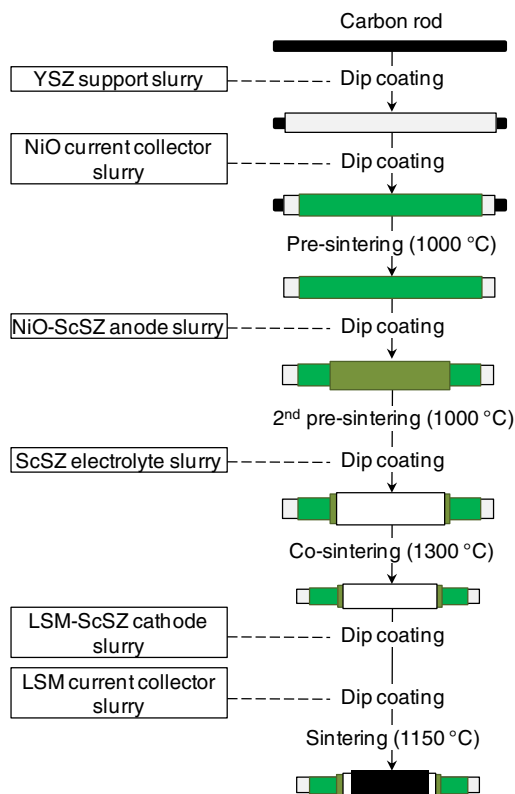


図 4 多層ディップコーティング法

この多層ディップコーティング法を用いて、直径約 3 mm の炭素棒の表面に電極及びセパレータのスラリーを順次にコーティング・焼成を繰り返すことによってセルを製作

した。また、ガス拡散を容易にするため PMMA (polymethyl methacrylate) を用いてマイクロポーラスな構造を作った。

イナート支持およびカソード支持のマイクロチューブ型 SOFC を設計し、それぞれに関して最適構造となるように、粒径、焼成温度、ポアフォーマー、焼成助剤などの検討を行った。

#### (2) エクセルギー再生ガス化炉の設計

低温ガス化技術の開発従来型の IGFC のガス化法は、1200~1500°C の高温でガス化する部分酸化ガス化であるが、エクセルギー再生ガス化にするために、800~900°C の低温で吸熱的にガス化する水蒸気ガス化が必要である。本研究では石炭ガス化を三塔式循環流動層に適用し、ガス化に必要な熱量及びガス化速度の計算を行った。

また、従来検討してきたライザー・ダウンナー・気泡流動層から構成される三塔式循環流動層ガス化炉に替えて、新たに移動層熱分解炉、気泡流動層チャーガス化炉及びライザーからなる内部循環流動層ガス化炉を設計し製作した。

#### (3) バイオマス低温ガス化反応機構の解明

タール分解反応器の設計に向けて、タールの熱分解並びに水蒸気改質反応の反応機構を解明するために、タールの熱分解並びに水蒸気改質実験を行った。ここで模擬タールとしてトルエンを用いた。図 5 に実験装置図を示す。なお、熱分解実験では触媒無しで行い、水蒸気改質反応では NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いた。反応装置をキャリアガスであるアルゴンでパージ後、シリンジポンプを用いて熱分解の際はトルエンのみを、水蒸気改質の際はトルエンと水を蒸発器に押し出した。ガス濃度を熱分解実験では、トルエン 5000ppm、アルゴン 99.5vol% とし、水蒸気改質反応ではトルエン 5000ppm、水蒸気 7vol%、アルゴン 92.5vol% とした。図の青枠部で熱分解および水蒸気改質反応を起こし、反応後冷却、乾燥を行った。H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub> は MicroGC を用いて濃度測定を行い、トルエンと C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> は北川式ガス検知管を用いて濃度測定を行った。熱分解並びに水蒸気改質実験は 140 分を行い、実験終了後に反応器中に残ったコークの炭素量を測定するために純空気を流し、オフガスをガスバッグで捕集した。その後、ガスバッグ中の CO<sub>2</sub> 濃度測定を MicroGC を用いて行うことでコークの炭素量を測定した。

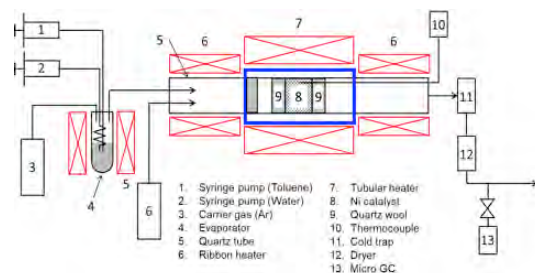


図 5 タール分解実験装置

#### 4. 研究成果

##### (1) 出力を向上した燃料電池の開発

まず、イナート支持のマイクロチューブ型セルを製作し、性能を調べた結果、作動温度700~850°Cで高出力を持つことが確認でき、さらにレッドクスサイクル特性も向上させることができた。

さらに、イオン電導度を上げるために、従来の電解質の材料である Yttria-stabilized zirconia (YSZ) を代替して scandia-stabilized zirconia (ScSZ)を導入して同じくマイクロチューブ型の SOFC セルを作製して評価を行った。

図6に電気化学測定後のセル断面のSEM画像を示した。図6(b)よりNiアノード集電体とYSZ支持層およびそれぞれの層の接触は良好であるのがわかる。Ni-ScSZアノードとLSM-ScSZカソードで挟まれたScSZ電解質層は、厚さが $18\pm 2\ \mu\text{m}$ でピンホールは見られず緻密であった。Ni-ScSZアノード(図6(d))は、NiOを還元した後のNi粒子がスポンジ状の構造となっており、アノード中でScSZと分離されている。また、LSM-ScSZカソード(図6(e))でも、同様にLSM粒子とScSZ粒子は明確に区別できる。

図7に、600°Cから850°Cまでの電圧およびパワー密度を電流密度に対してプロットした。600~850°Cまでの温度範囲でOCVは1.0と1.03Vの間であった。温度が850, 800, 750, 700, 650, および600°Cにおいて、パワー密度はそれぞれ918, 803, 706, 564, 424および317  $\text{mW cm}^{-2}$ であり、これは従来のYSZと比べて高く、ScSZを導入すれば、セルのイオン電導度が向上し、作動温度が既存より100°C低くても、同等の性能を有することが

確認できた。また、750°C、60 hではほとんど性能の低下は見られず、安定であることがわかった。

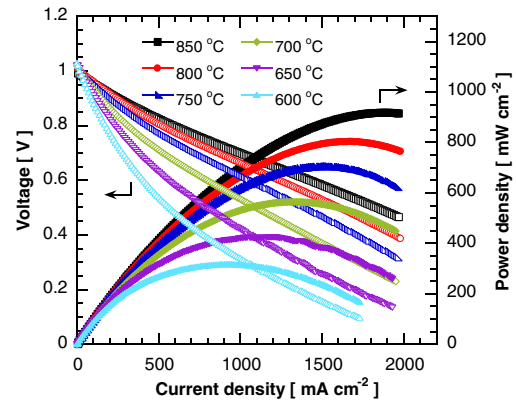


図7 電圧およびパワー密度 対 電流密度

また、カソード支持のSOFCを設計し、LSM粒子の粒径を小さくすること、及び焼結助剤の添加により共焼成温度を低減できることがわかった。さらにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が焼結助剤としてより有効であることを見出した。また、多様な燃料に対応するためにイナート支持のSOFCに関してメタン直接燃料電池の実験を行なった。その結果、イナート支持層が炭素析出を防ぐ拡散バリアーとして機能するため、性能低下がなく安定な起電力が得られることを見出した。

##### (2) エクセルギー再生ガス化炉の設計

移動層熱分解炉、気泡流動層チャーガス化炉及びライザーからなる内部循環流動層ガス化炉を設計し製作した。バイオマスはダウ

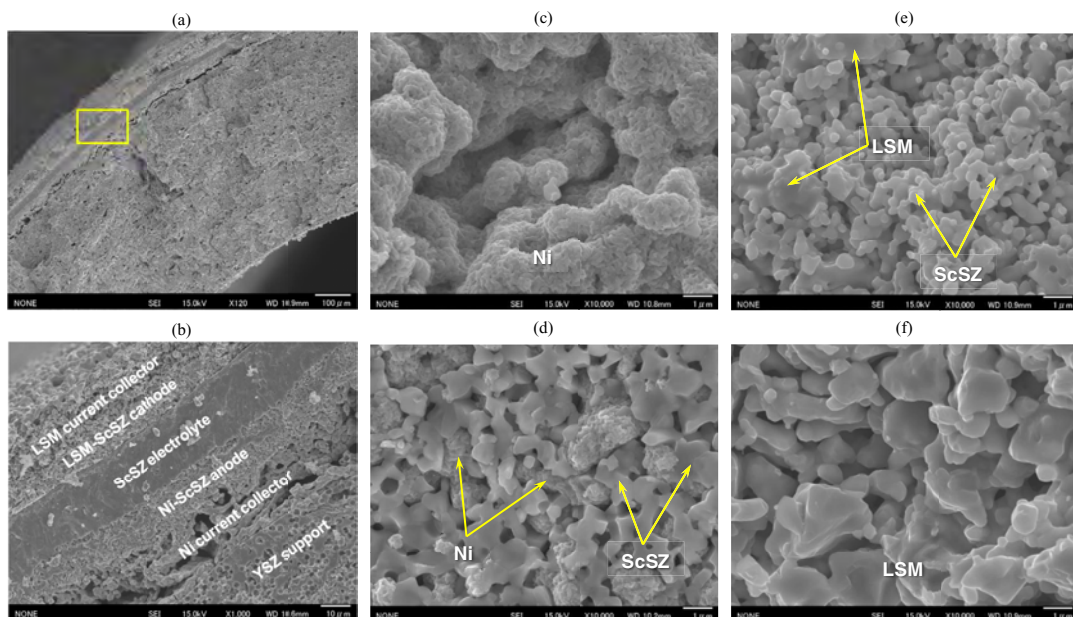


図6 電気化学測定後のセル断面のSEM画像； (a) セル全体； (b) (a)でボックスで囲まれた部分の拡大図； (c) Niアノード集電体； (d) Ni-ScSZアノード； (e) LSM-ScSZカソード； (f) LSMカソード集電体

ナー熱分解炉に供給され、高温の流動粒子と接触し、熱分解が急激に起きる。生成したガスおよびタールは上方に流れ、高温でタール分解できる。マイクロチューブ型 SOFC が 40 本程度バンドルされ、伝熱管に挿入され、これが熱分解炉およびガス化炉に挿入されている。バイオマス熱分解で生成したチャーは流動層ガス化炉に流れ込み、SOFC のオフガスのスチームを流し、チャーの水蒸気ガス化が進行する仕組みになっている。

(3) バイオマス低温ガス化反応機構の解明トルエンを模擬タールとして、タールの熱分解並びに水蒸気改質反応の反応機構を解明した。図8および9にトルエンの熱分解および水蒸気改質でのカーボンバランスを示す。熱分解は 1167 K においても分解率は 50% 以下で、低温ではほとんど分解しないのがわかる。これに対して、触媒存在下における水蒸気改質では、978 K においても分解率は 95.8% とほとんど分解し、CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> が生成することがわかった。以下に得られた知見をまとめた。

1) トルエンの熱分解では、脱水素化反応を起こしながら、トルエン、多環芳香族環、コークの順に縮合することが明らかになった。

2) 導出した反応速度式に従ってトルエンの熱分解生成物と反応器滞留時間の関係を検討したところ、トルエンが 99mol%-C 以上熱分解するためには、約 973 K で 800 s, 約 1073 K で 300 s, 約 1173 K で 100 s かかることがわかった。また熱分解が進行するにつれて反応性の悪いコークが生成されることがわかった。

3) 触媒存在下におけるトルエン熱分解では、活性化エネルギーが大幅に低下し、熱分解反応が進行した。これより、触媒上でトルエンが分解し水蒸気改質がされやすい炭化水素に変換されていることが予想される。

4) トルエンの水蒸気改質では反応器全体でトルエンの熱分解反応が生じ、その一方で触媒層において水蒸気改質反応が生じることが予想された。特に 1173 K に近づくにつれ、気相中でトルエンの熱分解反応の影響が大きくなり、メタン、アセチレンなどの軽炭化水素やコークなどが生成すると考えられる。

5) 水蒸気改質反応の実験データから、触媒層滞留時間が 1 s, 反応温度が 978 K の際、トルエンのエクセルギーをメタン生成込みで約 74% 回収できることが明らかになった。

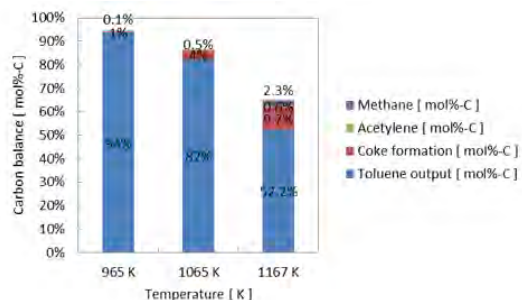


図9 トルエンの熱分解の炭素バランス

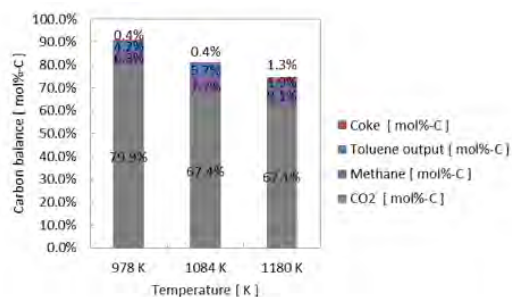


図10 トルエン水蒸気改質炭素バランス

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

① Panthi, D., B. Choi, A. Tsutsumi, Performance improvement and redox cycling of a micro-tubular solid oxide fuel cell with a porous zirconia support, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 10588-10595 (2015) (査読有)

DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.06.129.

② D. Panthi, B. Choi and A. Tsutsumi, A Novel Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cell with a Porous Zirconia Support for Intermediate-Temperature Operation, *ECSTransactions*, **68** (1) 2259-2265 (2015) (査読無)

DOI: 10.1149/06801.2259ecst

③ Panthi, D., B. Choi, A. Tsutsumi, Fabrication and Evaluation of a Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cell with an Inert Support Using Scandia-Stabilized Zirconia Electrolyte, *J. Electrochemical Soc.*, **162**(14) F1555-F1560 (2015) (査読有)

DOI: 10.1149/2.1031514jes.

④ Panthi, D., B. Choi, A. Tsutsumi, Direct methane operation of a micro-tubular solid oxide fuel cell with a porous zirconia support, *J. Solid State Electrochem.*, **21**, 255-262 (2017) (査読有)

DOI: 10.1007/s10008-016-3366-5

⑤ Panthi, D., B. Choi, Y. Du, A. Tsutsumi, Lowering the co-sintering temperature of cathode-electrolyte bilayers for micro-tubular solid oxide fuel cells, *Ceramics International*, **43**, 10698-10707 (2017) (査読有)

DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.003

[学会発表] (計14件)

① Panthi, D., B. Choi, A. Tsutsumi, A Novel Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cell with a Porous Zirconia Support for Intermediate-Temperature Operation, *ECSTransactions*, **68** (1) 2259-2265 (2015) (査読有)

*Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV*, July 26-31, 2015, Scottish Exhibition and Conference Centre, GLASGOW, Scotland (2015)

② Panthi, D., B. Choi, A. Tsutsumi, Integration of solid oxide fuel cell stacks with coal steam gasification for a highly efficient power generation system, *International Conference on Coal Science & Technology 2015 (ICCS&T 2015)*, Sep 27-Oct 01, 2015, Melbourne, Australia (2015)

③ Panthi, D., B. Choi, A. Tsutsumi, Operation of micro-tubular solid oxide fuel cells with a porous zirconia support on methane fuel, *European Fuel Cell Technology & Applications Piero Lunghi Conference (EFC15)*, December 16-18, 2015, ROYAL CONTINENTAL, Naples, Italy, (2015)

④ Tsutsumi, A., A Novel Integrated Exergy Recuperative Coal Gasification and SOFC System (S-IGFC) for Hydrogen and Power Coproduction Using Triple-Bed Combined Circulating Fluidized Bed, *2015 AIChE Annual Meeting*, November 8-13, 2015, Salt Lake City, UT, (2015)

⑤ Tsutsumi, A., Paradigm Shift in Energy Science and Technology from Energy Cascading to Exergy Recuperation, *15th International Conference on Sustainable Energy Technologies (SET 2016)*, July 19 – 22, 2016, Singapore (2016) (invited)

⑥ Panthi, D., B. Choi, A. Tsutsumi, Fabrication and Characterization of Strontium-Doped Lanthanum Manganite Cathode Supports for Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cells, *Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science (PRiME 2016)*, I02, 2869, October 2-7, 2016, Honolulu, HI, USA (2016)

⑦ Panthi, D., B. Choi, A. Tsutsumi, Low-Temperature Sintering of Cathode-Supported Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cells Using Sintering Aids, *2016 AIChE Annual Meeting*, Nov. 13-18, San Francisco, CA, USA (2016)

⑧ 堤敦司, D. Panthi, 石束真典, 堤香津雄, 石塚朋弘, エクセルギー再生バイオマスガス化-SOFCシステムによる水素と電力のコプロダクション, 第22回流動化・粒子プロセスシンポジウム, 12月8日-9日, 東京大学生産研究所 (2016)

⑨ Tsutsumi, A., Paradigm Shift in Energy Science and Technology, *ITSC Future Energy and Technologies*, June 14, Astana, Kazakhstan (2017) (invited)

⑩ Tsutsumi, A., Bioenergy for Mitigation of Global Warming, *130th Anniversary of Japan-Thailand Diplomatic Relations, 4th JASTIP Symposium, Biomass to Energy, Chemicals and Functional Materials*, July 3-4, Rangsit, Thailand (2017) (invited)

⑪ Kobayashi, K., Y. Kansha, M. Ishizuka, A. Tsutsumi, Investigation of steam reforming of tar for integrated exergy recuperative biomass gasification and SOFC system, *16th International Conference on Sustainable Energy Technologies (SET2017)*, Jul. 17-20, Bologna, Italy (2017)

⑫ Tsutsumi, A., M. Ishizuka, K. Tsutsumi, T. Ishizuka, An Innovative Hydrogen and Power Coproduction System Using Integrated Exergy Recuperative Biomass Gasification and SOFC, *2017 AIChE Annual Meeting*, October 29-November 3, 2017, Minneapolis, MN, USA (2017) (invited)

⑬ Tsutsumi, A., Green Energy Innovation for Sustainable Society, *2nd SATREPS Conference*, November 16-17, 2017, Mokushitsu Hall, Kyoto University (2017) (invited)

⑭ 小林健児, 石束真典, 菅薫寂樹, 堤敦司, 「エクセルギー再生バイオマスガス化-SOFC 発電システムにおけるタール改質の研究」, 日本エネルギー学会, 名古屋, pp. 274-275, 2017年8月1-2日

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

堤 敦司 (TSUTSUMI, Atsushi)

東京大学・生産技術研究所・特任教授

研究者番号: 00188591