

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04826

研究課題名(和文) 化学エネルギー変換と電気化学反応を組み合わせたバイオマスからの高効率発電

研究課題名(英文) Highly-efficient power generation from biomass by combining chemical energy conversion and electrochemical reaction

研究代表者

蘆田 隆一 (Ashida, Ryuichi)

京都大学・工学研究科・講師

研究者番号：80402965

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマスや褐炭によりV02+のような液相中の金属イオンを還元し、還元された金属イオンを空気中の酸素で酸化する際に電力を得る新規高効率発電法を提案した。提案法実現のために鍵となるバイオマス、褐炭とV02+の酸化還元反応について、反応挙動を調べたところ、250 °C以下でユーカリ、褐炭によるV02+の還元が確認され、ユーカリの場合125 °Cという低温下においても反応が進行することが明らかとなった。また、反応速度を定式化し、本反応の反応器サイズを、発電容量が同等の火力発電のボイラーサイズと同程度にできることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱機関を利用した従来の発電方法によるバイオマス、褐炭からの発電効率は10～30 %程度と低く、バイオマス、褐炭発電が普及しない大きな一因となっている。本研究で開発した方法の理論発電効率は81 %で、種々の損失を考慮しても50 %以上の高効率を実現可能であり、バイオマス、褐炭発電の普及に貢献できる。また本法では、CO2の生成を伴うバイオマス、褐炭の酸化反応に空気を直接用いないことから、空気中の窒素ガスが排ガスのCO2に混入しない。よって、CO2の分離回収に余分なエネルギー、コストがかからない。さらに、電力需要変動に応じた柔軟な発電が可能であるというメリットも有する。

研究成果の概要(英文)：We have proposed a novel highly-efficient power generation method in which biomass or low-rank coal reduces liquid phase metal ions such as V02+ and subsequently electric power is generated by electrochemical oxidation of the reduced ions by O2 in air. It was shown that the reduction of V02+ by Eucalyptus or a brown coal can proceed at lower than 250 °C and that by Eucalyptus can proceed at as low as 125 °C. The rate of the reaction between a brown coal and V02+ has successfully been formulated and it was shown that the reactor size of the proposed method can be comparable to the boiler generating the same electric power.

研究分野：反応工学，化学工学，炭素資源転換工学

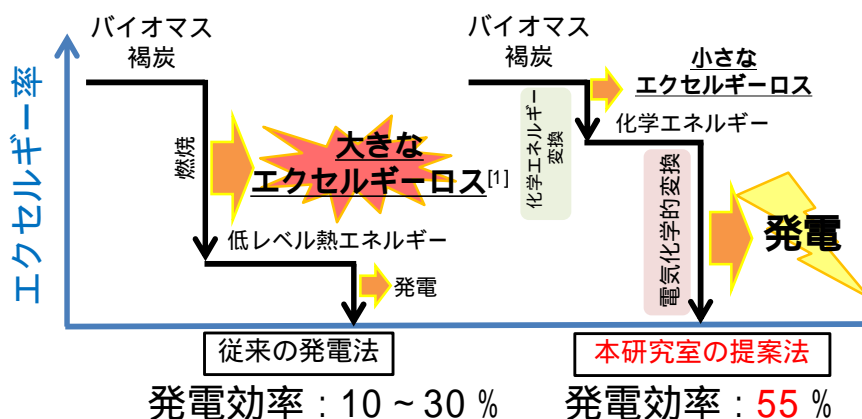
キーワード：高効率発電 バイオマス 化学エネルギー変換 電気化学反応

1. 研究開始当初の背景

熱機関を利用した従来の発電方法によるバイオマス，褐炭（低品位の石炭）からの発電効率は 10～30 %程度と低く，バイオマス，褐炭発電が普及しない大きな一因となっている。発電効率が低い第一の原因は，天然ガスや高品位の石炭よりも著しく低い発熱量にも拘わらず，まず燃焼により熱エネルギーに変換する点にある。燃焼により熱エネルギーに変換すれば，そもそもエクセルギーの損失が大きい¹⁾が，発熱量が低いため得られる温度レベルが低く，さらに損失が大きくなってしまふ（図1左）。

一方，高効率な発電技術としてガス化複合発電 IGCC（バイオマス，褐炭から製造した H₂，CO を用いガスタービンとスチームタービンを併用して発電する方法）が期待され多くの研究が進められているが，ガス化反応には 1000 °C 以上の高温が必要であるため，熱エネルギーへの変換過程を含むこともあり，ガス化複合発電を利用したバイオマス，褐炭発電の効率は 36～42 %程度である²⁾。

したがって，バイオマス，褐炭を用いた発電を従来の実績を大きく上回る 50 %以上の高効率とするためには，エクセルギー率の低い熱エネルギーへの変換（燃焼反応）に依存しない新たな変換方法の開発が鍵となる。



[1] 堤 敦司, 化学工学, 77(3), 179-184 (2013).

図1 提案法のコンセプト1

2. 研究の目的

本研究では，無機物を媒体にバイオマス，褐炭を適切な化学エネルギーに変換することでエクセルギー損失を小さく抑え，さらにその化学エネルギーを電気エネルギーに変換するプロセスを提案する（図1右）。具体的には，レドックスフロー電池にも用いられるバナジウム化合物をバイオマス，褐炭により 250 °C 以下の工業廃熱レベルの低温で還元し，還元物を別途酸化する過程（電気化学反応）で電力を取り出す（図2）。本提案法の理論発電効率は 81 %となり，電気化学反応等の効率を考慮したうえで期待できる 50 %以上の高効率を目指している。

本提案法では，CO₂ の生成を伴うバイオマス，褐炭の酸化反応に空気を直接用いないことから，空気中の窒素ガスが排ガスの CO₂ に混入しない。よって，CO₂ の分離回収が容易になり（あるいは事前の空気分離が必要なくなり），IPCC シナリオ等にも登場する，CO₂ 排出量が負のバイオマス CCS（CO₂ 回収貯留）に適した方法といえる。バイオマスと同様に従来の発電法での効率が著しく低く CO₂ 排出量が多い褐炭に本提案法を適用すれば，CO₂ 回収を伴った高効率発電の実現によって，豊富で安価な褐炭資源を将来の重要なエネルギー資源としてカウントでき

るようになる。一般に CO₂ 回収を行うと発電効率が 6~10 ポイントも減少すると言われているが、本法は CO₂ 回収をすでに含んでいるため、従来法に CO₂ 回収を加えた場合に比べるとさらに優位性が高いと言える（表 1）。

また、本提案法では、バイオマス、褐炭によって還元された V(III) (V³⁺) を貯蔵（充電）することによって、電力需要変動に応じた柔軟な発電が可能であるというメリットも有する。

本研究では、提案法実現のために鍵となるバイオマス、褐炭と V(IV) (VO²⁺) の酸化還元反応について、反応挙動を詳しく調べ、反応速度論的観点などから本法の実現性を検討した。

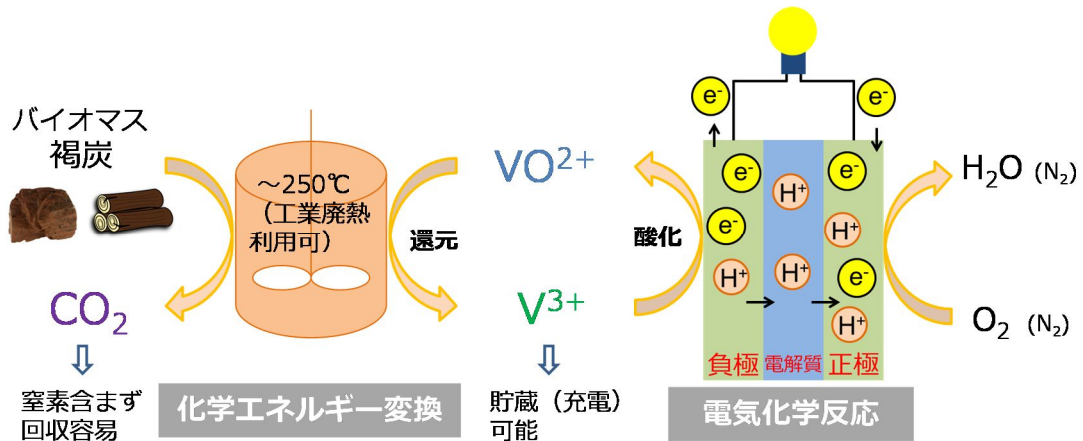


図 2 提案法のコンセプト 2

表 1 バイオマス、褐炭を用いた発電の効率の比較

Feedstock	System	操作温度 []	発電効率 [%]	
			CO ₂ 回収なし	CO ₂ 回収あり
バイオマス or 褐炭	従来法（ボイラー）	800-900	10	30
	IGCC	>1000	36	42 ^[2]
	提案法	<250	55	55

[2] Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants, Volume 1b, Rev 2b, DOE NETL-2010/1397.

3. 研究の方法

(1) 試料

試料として、バイオマスのユーカリ、褐炭の Loy Yang 炭を用いた。液相の金属イオンとして VO₂SO₄ の水溶液を用いた。また、還元反応により生成した V(III) の VOHSO₄ としての析出を防ぐために H₂SO₄ を添加した。

(2) 金属イオン還元反応実験

ユーカリあるいは褐炭 (1.4-25 mg) と VO₂SO₄ (0.5-1.8 mol/L), H₂SO₄ (3 mol/L) を入れた Pyrex 製試験管を、窒素置換したオートクレーブに封入し、125 ~ 250 °C に保持した流動砂浴中で所定時間加熱した。反応器に残った液体と固体残渣はろ過により分離後、液体の吸光度分析により V(IV) の濃度を決定した。

4. 研究成果

V(IV) 反応率 (x_{VO²⁺}) の経時変化例を図 3 に示す。250 °C 以下でユーカリ、褐炭による V(IV) の V(III) への還元が確認され、ユーカリの場合 125 °C という低温下においても反応の進行がみられた。反応の進行とともに反応速度は低下し、褐炭の場合 x_{VO²⁺} = 0.2 程度でほぼ停止している。しかし、x_{VO²⁺} = 0.2 の液組成でも後段の電気化学反応で標準起電力 (0.89 V) の 96 %程度

と十分な起電力を得られることから、適切な V(IV)、V(III) の濃度で操作することで高い発電効率を得られる。

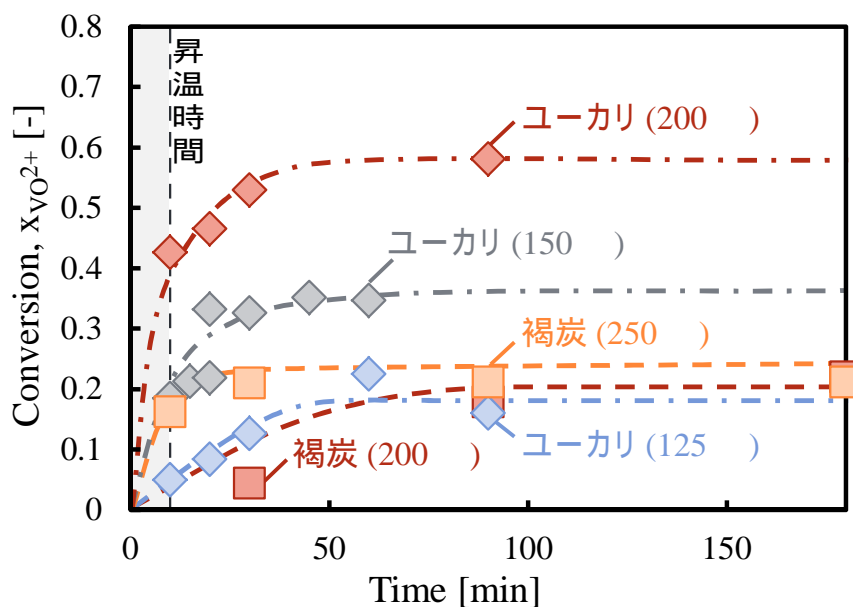


図3 V(IV) 反応率 ($x_{VO^{2+}}$) の経時変化例

つぎに 250 °C での褐炭と V(IV)の酸化還元反応を例に速度解析を行った。不均一反応である液固反応の反応速度は固体表面積あたりの反応速度と固体の表面積の積で表される。固体表面積あたりの反応速度は、褐炭過剰の条件下での液相の化学種濃度と反応速度の関係を詳細に調べて決定した。また、液相の各化学種の濃度が変化しない条件での褐炭中の炭素の反応率の経時変化を反応前後の固体重量変化から測定し、固体表面積の反応に伴う変化挙動を解析した。その結果、本液固酸化還元反応速度式を、V(IV)、 H^+ と生成物である V(III)が競争的に固体表面に吸着するとした Langmuir 型の速度式と初期空隙率 $\varepsilon_0 = 0.15$ のグレインモデル³⁾を組み合わせた(1)式に決定することができた。

$$-r_{VO^{2+}} = \frac{k_f(C_{VO^{2+}}C_{H^+}^2 - C_{V^{3+}}/K)}{(1 + K_{V^{3+}}C_{V^{3+}})^3} C_{C,0} \left(1 + \frac{1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} x_C\right) \left[\frac{\ln\{\varepsilon_0 + (1 - \varepsilon_0)x_C\}}{\ln\varepsilon_0}\right]^{\frac{2}{3}} \quad (1)$$

$$k_f = 0.335 \text{ L}^3/(\text{mol}^2 \text{ mol-C min})$$

$$K_{V^{3+}} = 60.9 \text{ L/mol}, K = 0.0129 \text{ L}^2/\text{mol}^2, \varepsilon_0 = 0.15$$

$$C_{VO^{2+}}: \text{V(IV)濃度}, C_{V^{3+}}: \text{V(III)濃度}, C_{H^+}: \text{H}^+\text{濃度}, x_C: \text{炭素反応率}$$

図4は決定した反応速度式を用いた計算値と実験値の比較を示したものであるが、良好な一致が得られた。決定した反応速度式より 100 MW の出力を得るための反応器体積を見積もったところ 800 m³ 程度となり、同程度の出力の火力発電のボイラー等と同等な実現可能な体積となることが示された。

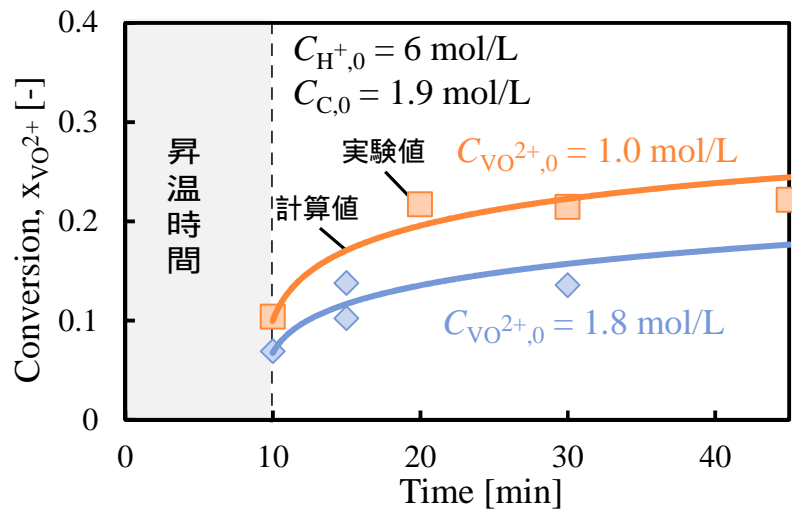


図4 実験値と計算値の比較

<引用文献>

- 1) 堤 敦司: 化学工学, 77 (3), 179-184 (2013)
- 2) Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants, Volume 1b, Rev 2b, DOE/NETL-2010/1397.
- 3) Szekely, J. and J. W. Evans: Chem. Eng. Sci., 26, 1901-1913 (1972)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 金子 創太、蘆田 隆一、河瀬 元明
2. 発表標題 低品位炭素資源と金属イオンの液固酸化還元反応を利用した高効率発電法
3. 学会等名 化学工学会 第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sota Kaneko, Ryuichi Ashida, Motoaki Kawase
2. 発表標題 High-efficiency power generation utilizing liquid-solid redox reactions between metal ions and low-grade carbonaceous resources
3. 学会等名 The 31st International Symposium on Chemical Engineering (ISChE 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 蘆田隆一、金子創太、河瀬元明
2. 発表標題 熱機関を利用しない新規高効率低品位炭バイオマス発電
3. 学会等名 日本エネルギー学会 第57回石炭科学会議
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	河瀬 元明 (Kawase Motoaki) (60231271)	京都大学・工学研究科・教授 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------