

## 第 4 章

# 4

## 天然ガスからバイオ・廃棄物・石炭ガスへ（適用拡大を目指す応用技術）

天然ガス改質燃料が水素主体であるのに対し、バイオ・廃棄物・石炭などのガス化ガスは一酸化炭素が主体となる。MCFCの適用性を広げるため、一酸化炭素の濃度が異なるこれらの模擬ガスにより、あらゆる一酸化炭素濃度範囲で電池が安定に発電できることを実証した。また、これらのガスに含まれる硫化水素やハロゲンなどの微量の不純物による電池性能への影響についても、詳細にそのメカニズムを解明し、目標レベルを達成するガス精製技術を開発した。さらに実際の電池特性や運転限界を反映したシステム解析によって、より現実的なシステム構築を進めている。

第4章 天然ガスからバイオ・廃棄物・石炭ガスへ（適用拡大を目指す応用技術） 目次

横須賀研究所 エネルギー化学部 主任研究員 吉葉 史彦  
横須賀研究所 エネルギー化学部 主任研究員 河瀬 誠  
横須賀研究所 エネルギー化学部 上席研究員 白井 裕三

4 - 1 低カロリー燃料の適用 .....	59
4 - 2 供給ガス中不純物成分の影響 .....	63
4 - 3 高性能ガス精製技術 .....	68
4 - 4 実電池特性に基づく発電システムの構築 .....	72
コラム5：MCFCによる炭酸ガス濃縮 .....	77

吉葉 史彦（8ページに掲載）  
（4-1、4-4執筆）



河瀬 誠（1993年入所）  
これまでMCFCに関する研究に携わり、燃料として石炭ガス化燃料を用いた場合の電池性能に対する不純物の影響評価を中心に研究を行っている。さらに、燃料電池の高出力化のため、高性能な電極の開発に取り組んでいる。今後も、引き続きガス化複合MCFC発電の実用化に向けて不純物の影響評価、高性能な電極開発の研究を進める。  
（4-2およびコラム5執筆）



白井 裕三（1983年入所）  
これまで、石炭ガス化乾式ガス精製における乾式脱硫に携わってきた。現在は、乾式ガス精製技術の実用化を目指すと共に、石炭の高度燃焼技術、高品位化技術に関する研究に力を入れて実施している。これからは石炭の効率的利用の観点から幅広く研究を進めたいと考えている。  
（4-3執筆）

## 4-1 低カロリー燃料の適用

### 4-1-1 MCFC の燃料多様性

高温で作動する MCFC には、高効率発電が可能なことに加えて、燃料の多様性という大きな特徴がある。高温作動であるため、CO ガスによる被毒性を有する白金等の触媒を、発電反応における触媒として必要としない。したがって、天然ガス改質ガスのような水素を主成分とする燃料ガスだけでなく、バイオマスガス化ガス、廃棄物ガス化ガス、石炭ガス化ガス等の CO を主成分とし、天然ガス改質ガスに比較して一般的に低カロリーなガスも、MCFC の燃料として適用可能となる。CO を主成分とする燃料ガスの一例として、石炭ガス化ガス、廃棄物ガス化ガスの組成の一例を天然ガス改質ガス組成と比較して表 4-1-1 に示す。天然ガス改質ガス組成は H<sub>2</sub> をその主成分とするのに対し、廃棄物や石炭のガス化ガスでは CO が主成分となっていることが分かる。

また、石炭ガス化ガスや廃棄物ガス化ガスを MCFC に供給するシステムには、もう一つの大きな特徴がある。それは MCFC における燃料利用率の高さである。天然ガスを燃料とした MCFC 発電システムの場合、天然ガスに水蒸気を添加し、水蒸気改質を行って H<sub>2</sub> を主成分とする燃料ガスを生成する。この改質反応は吸熱反応であり、改質された H<sub>2</sub> を主成分とする燃料は、80%程度が MCFC での発電反応で消費され、残りの 20%程度は、燃料の水蒸気改質反応の熱源として使わ

表4-1-1 各種燃料ガス組成の違い(例)

	天然ガス 水蒸気 改質ガス	石炭ガス化ガス		廃棄物ガス化ガス (都市ゴミ)*	
		空気 吹き	酸素 吹き	空気 吹き	酸素 吹き
CO	9.2	28	65	16	49
H <sub>2</sub>	50.0	13	25.2	16	29
CO <sub>2</sub>	6.1	2.5	0.1	11	16
H <sub>2</sub> O	34.1	1.5	0.1	-	-
CH <sub>4</sub>	0.5	0	0	2	<0.1
N <sub>2</sub>	0.01	56	9.4	53	5.6
発熱量 kcal/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	1,849	1,213	2,729	1,193	2,222

\*乾基準

れる。すなわち燃料電池から改質器への一種の燃料エネルギーの再循環が行われており、改質用熱源確保のため、MCFC における燃料利用率には上限がある。これに対して、石炭を燃料とした場合、石炭をガス化する過程で必要とされる熱は、石炭自身を燃焼させることにより供給されるため、MCFC からの燃料エネルギーの再循環は行われない。したがって、MCFC での燃料利用率に上限は無く、むしろ高い熱効率を得るためには、ガス化されたガスのほとんどを MCFC における発電で消費することが望ましい。すなわち、燃料利用率を高く設定する必要がある<sup>(1)-(6)</sup>。

このような観点をもとに、本節では CO 濃度の高い燃料ガスを用いた場合の単セル、スタックの性能について述べる。

### 4-1-2 小型単セルによる多様な燃料への適応性検証

MCFC が多様な燃料に対応できることを確認するため、まず電極面積 100cm<sup>2</sup> の小型単セルによる試験を燃料ガス条件を変えて行った。MCFC が CO 濃度の異なる各種燃料ガスでも発電できるためには、シフト反応が平衡に達する速度が発電反応に対して十分速く、電極反応によって消費された H<sub>2</sub> 分は電池内で速やかにシフト反応によって CO から転化され、補われる必要がある<sup>(7)</sup>。低 H<sub>2</sub> 高 CO 濃度ガスでのシフト反応の転化速度を検証するため、各ガス条件での電池出口組成を検討した結果、常圧下での H<sub>2</sub> 濃度実測値は、平衡組成に対し若干のずれが認められる(図 4-1-1 (a)) もの、0.3MPa 運転条件下での H<sub>2</sub> 濃度は、ほぼ平衡組成に達しており(図 4-1-1 (b))、加圧条件下では上記ガスにおいても十分なシフト反応に関する転化速度が得られることが明らかとなった。

各燃料ガスによるセル電圧の圧力依存性に関しては、空気吹き石炭ガス条件では特に、常圧、アノードガス(燃料ガス)リサイクル率 50%条件下において電池性能の低下が認められたが、他の低 H<sub>2</sub> 高 CO 濃度条件に関しては、天然ガス条件に比べて一律に絶対値は下がるも

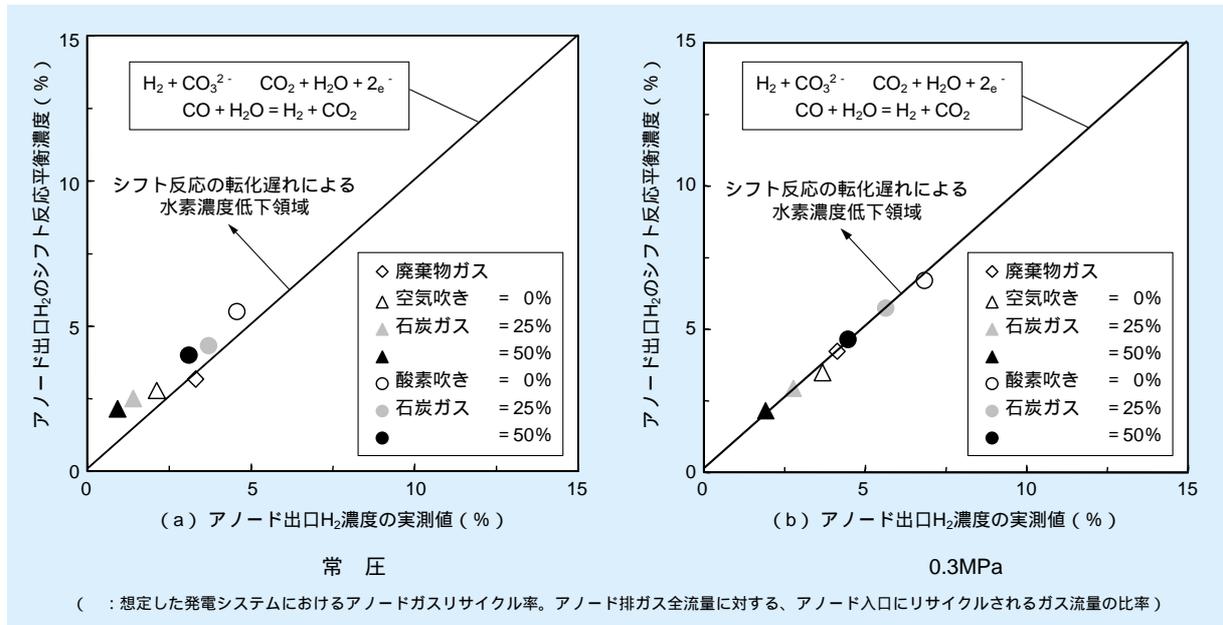


図4-1-1 MCFC内部におけるシフト反応平衡状態（アノード出口水素ガス濃度の実測値と計算値との比較）

の、ほぼ同様の圧力依存性を示した。

性能の安定性に関しては、燃料ガスを酸素吹き石炭ガス条件とし、酸化剤ガス側を Air/CO<sub>2</sub> とし、これに加湿した場合と加湿しない場合について試験した。500 時間の連続運転では、いずれの酸化剤ガス条件下においてもアノード出口組成に経時変化は認められないが、電池電圧は酸化剤ドライガス条件下では経時的に安定しなかった。これに対し Air/CO<sub>2</sub> に 10% 程度の水蒸気を加えた酸化剤ウェットガス条件下では 500 時間安定に電圧は推移した。

#### 4-1-3 高濃度 CO 燃料によるスタック発電特性

石炭ガス化 MCFC 発電システムや廃棄物ガス化 MCFC 発電システムを実用化させるためには、単セルによる検証ばかりでなく、内部に温度分布や電流密度分布を持つスタックによる検証が必要である。上述したように 1 CO を多く含む燃料ガスを用いて、2 高い燃料利用率条件下における、実用規模のサイズを有する MCFC スタックの発電特性を明確化することがポイントとなる。

スタックに石炭ガス化ガス組成等を模擬した燃料を供給するためには、高濃度の CO を多量に連続的に生成する必要がある。そのため H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> ガスからの逆シフト

反応と CO<sub>2</sub> ガス分離膜を利用し、高濃度の CO ガスを連続的に生成する CO 燃料供給装置を設置し、CO 燃料源として用いた。本装置で連続的に生成された燃料のガス組成は H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=0/93.3/9.67/0/0 であった。

本供給装置を用いて、10kW 級スタック（電極面積 1m<sup>2</sup>セル 10 枚）により燃料ガス組成を変えて発電試験した。本試験の特徴は、燃料ガスの組成が水素リッチなガスから CO リッチなガスまで、燃料中の可燃成分の組成を変更して試験したことである。そのため、燃料中の H<sub>2</sub> 対 CO の比率を、CO/(CO + H<sub>2</sub>) として表した。この組成比率は燃料利用率と共に本試験における重要なパラメータである。試験を実施したガス条件を図 4-1-2 にプロット点として示す。燃料利用率の設定は最高で 95% に達しており、また、CO/(H<sub>2</sub>+CO) 比は最大で 1、即ち、燃料としては CO のみ（加湿有り）を供給した場合でも安定して発電することができた。

図 4-1-2 に示したそれぞれの運転試験条件では、設備運転の都合上、燃料ガス中における CO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>O の濃度が異なっている。そのため、CO/(CO+H<sub>2</sub>) 比をパラメータとしてスタック性能の比較を行う場合には、燃料種以外のガスとして供給された CO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>O が発電性能に与える影響について補正する必要がある。そこで、スタックの平均セル電圧について、スタック性能と温度分布に関する数値解析により、CO<sub>2</sub> 無供給（CO<sub>2</sub> フリー）で 50% 水蒸気加湿の条件への電圧補正を行った。また、

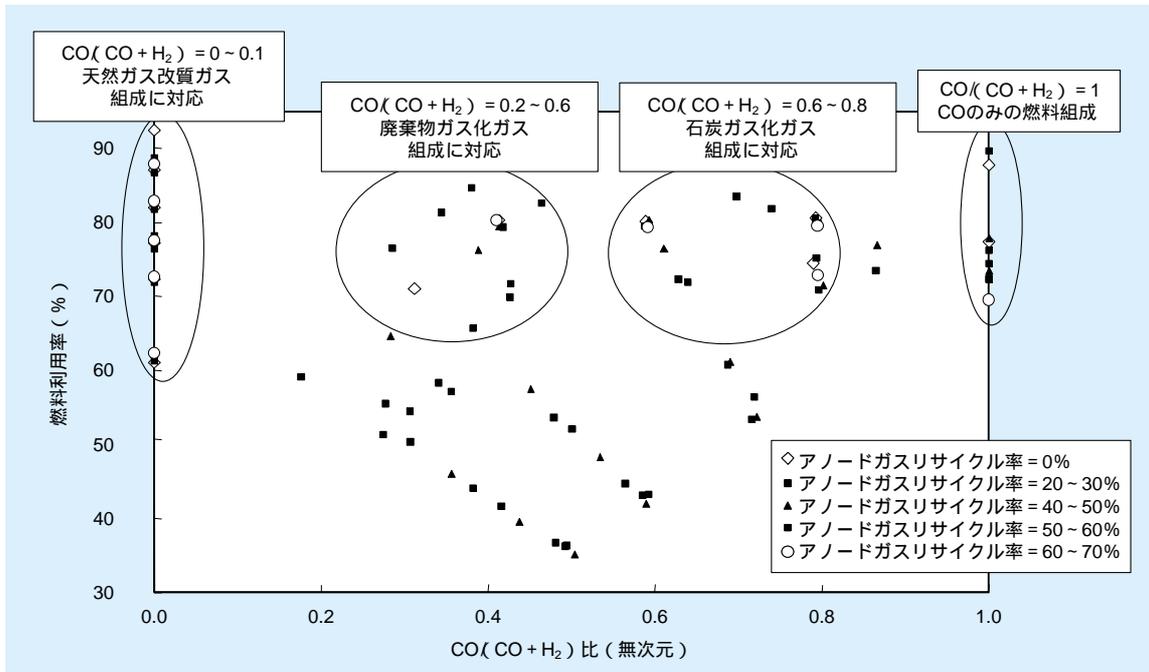


図4-1-2 発電試験を実施したときのCO(CO+H<sub>2</sub>)比と燃料利用率

燃料利用率もしくはCO/(H<sub>2</sub>+CO)比に対するデータ取得点はばらついているので、アノードガスリサイクル率毎に電圧を補間した。

図4-1-3に天然ガス改質ガス組成、及び、石炭ガス化ガス組成を模擬した燃料を供給した場合について、スタック平均電圧の燃料利用率依存性を示す。石炭ガス化MCFC発電システムでは、アノードガスリサイクルを行わないシステム、及び、アノードガスリサイクルを多量に行うシステムが想定されるため(4-4-1項参照)本図

にはこれらの2つのケースについての電圧を示した<sup>(2)(8)</sup>。両ケースともその燃料利用率特性は、天然ガス組成の場合の燃料利用率特性と同様の傾向を示している。これらの結果から、石炭ガス化MCFC発電システムにおいても、天然ガスシステムの場合と同様に本スタックが適用可能であることが分かった。

次に、燃料ガス組成を大きく変化させた場合のスタック発電性能について示す。図4-1-4は、燃料利用率が75%(天然ガスシステムにおける燃料利用率に対応)の

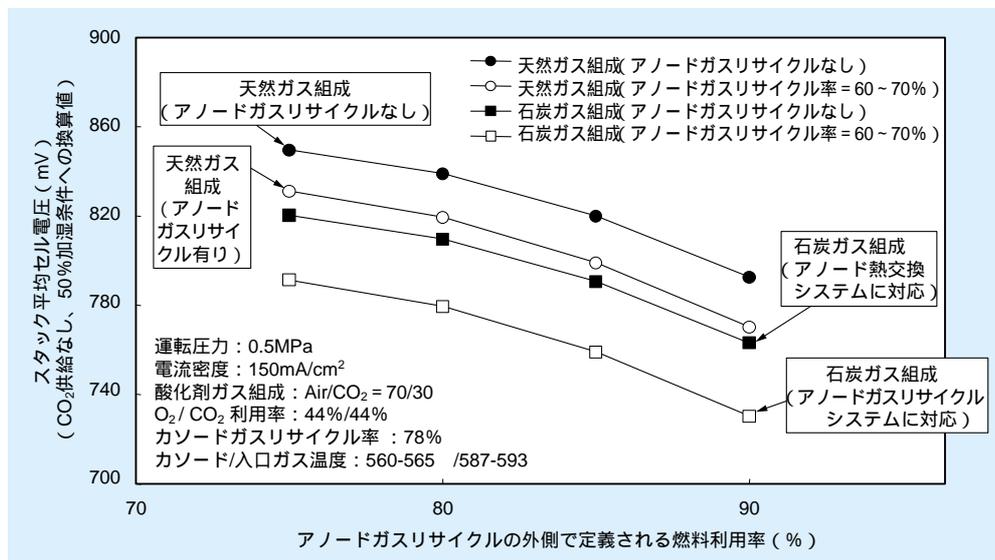


図4-1-3 天然ガス改質ガス及び石炭ガス化ガスを模擬した燃料によるスタック発電特性(平均セル電圧の燃料利用率依存性)

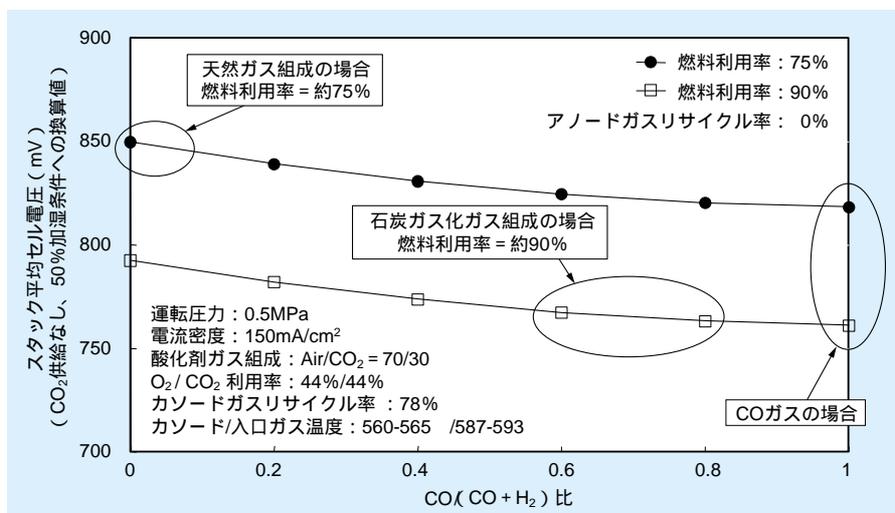


図4-1-4 CO/(CO + H<sub>2</sub>) 比を変更した場合のスタック発電特性

場合、及び、90%（石炭ガス化システムにおける燃料利用率に対応）の場合について、燃料ガス中のCO/(H<sub>2</sub>+CO)比の変更に伴うスタック発電特性である。ここでは、燃料ガス組成のスタック発電特性に与える影響に着目するため、アノードガスリサイクルを行っていないケースについて示した。CO/(H<sub>2</sub>+CO)比が0～1の範囲において、いずれの両燃料利用率でも、同様の電圧変化を示している。特に、CO/(H<sub>2</sub>+CO)比が1の場合には燃料としてH<sub>2</sub>を供給していないが、この場合でもスタックは安定した挙動を示すことが分かった。

#### 4-1-4 スタック内部シフト反応と温度分布に関する解析

スタックに石炭ガス化ガスのようなCO濃度の高い燃料ガスを供給した場合の電池内部におけるシフト反応について、単セルと同様に調べた。シフト反応はH<sub>2</sub>を生成する時に発熱反応となるため、CO濃度の高いガスを燃料として供給した場合、スタック内部で大きな発熱が生じ、内部温度分布に影響を与えることが予想される。ここでは、スタックにおけるアノード出口ガス組成のシフト平衡とスタック内部の温度分布に関する解析を行った。

図4-1-5にスタック出口ガスの水素濃度について、実測値と625におけるシフト反応平衡濃度の関係を示す。プロットは、CO/(H<sub>2</sub>+CO)組成比を0～1まで変更した燃料ガス組成に対応している。アノード出口H<sub>2</sub>ガス

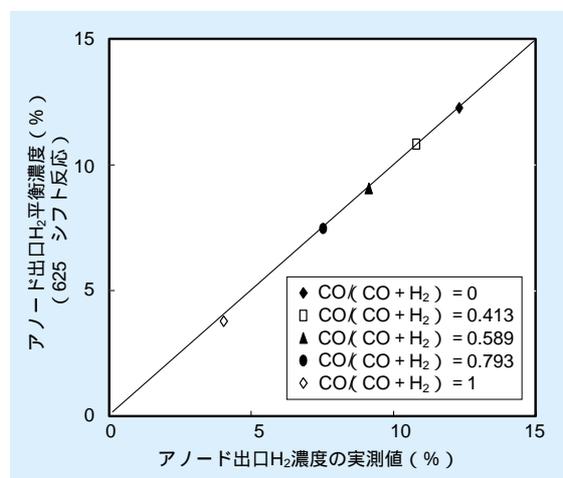


図4-1-5 アノード出口水素濃度実測値の平衡計算値との比較

濃度の実測値はいずれもシフト反応に関して平衡に達していることが分かる。特にCO/(H<sub>2</sub>+CO)=1の場合は、燃料ガスとしてCOのみ（加湿あり）を供給しており、この場合でも、シフト反応が平衡に達していることが分かった。また、図4-1-6に燃料中のCO/(H<sub>2</sub>+CO)組成比を0～1まで変更した場合のスタック中心温度を、スタック内部でのシフト平衡を仮定して計算した温度と比較して示す。シフト反応によるスタック中心温度実測値の上昇幅は、スタック内部温度分布解析結果と概ね一致しており、シフト反応がスタック内部で平衡に達していることが、スタック内部温度分布の観点からも明らかとなった<sup>(9)(10)</sup>。

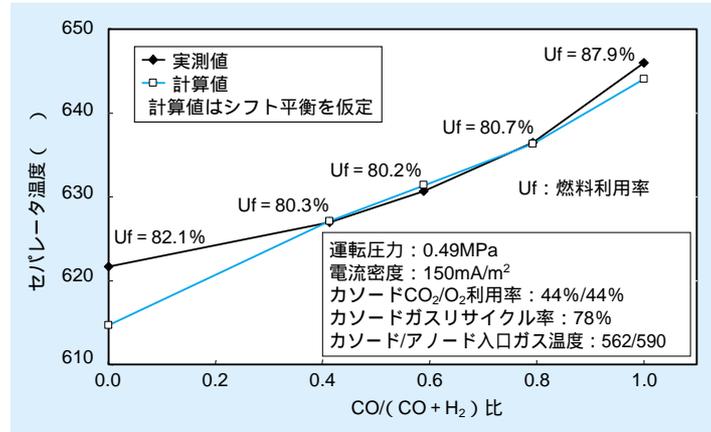


図4-1-6 スタック中心温度実測値とシフト平衡を仮定した場合の温度解析結果の比較

## 4 - 2 供給ガス中不純物成分の影響

MCFCは、高温（約650℃）で作動することからCOによる電極反応触媒の被毒はなく、COを多量に含む石炭ガス化ガスや、再生可能エネルギーとして注目されている廃棄物ガス化ガス、バイオマスガス等を燃料ガスとして用いることができると共に高効率発電が可能である。しかし、これら燃料ガスは、天然ガス改質ガス燃料に比べ、多種類の不純物（硫黄化合物、ハロゲン化合物、窒素化合物等）を多量に含んでおり、それらの影響は個々の不純物によって異なっている。また、これらの不純物はCO<sub>2</sub>リサイクルに伴い酸化剤ガスに混入することになる。

ここでは、それらの燃料中の代表的な不純物であるH<sub>2</sub>S、HCl、HF、NH<sub>3</sub>および酸化剤ガス中の不純物であるNO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>のセル性能への影響について、小型単セル試験結果をもとに報告する。

### 4-2-1 燃料ガス中不純物の影響

#### (1) H<sub>2</sub>Sの影響

図4-2-1に高H<sub>2</sub>濃度の燃料（H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=64/16/20）での電池電圧の経時変化、図4-2-2に高CO濃度の燃料（H<sub>2</sub>/CO/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=10/26/13/21/30）での電池電圧の経時変化を示す。図4-2-1より、H<sub>2</sub>S濃度が高いほど電圧への影響が大きいことがわかる。また、電池電圧低

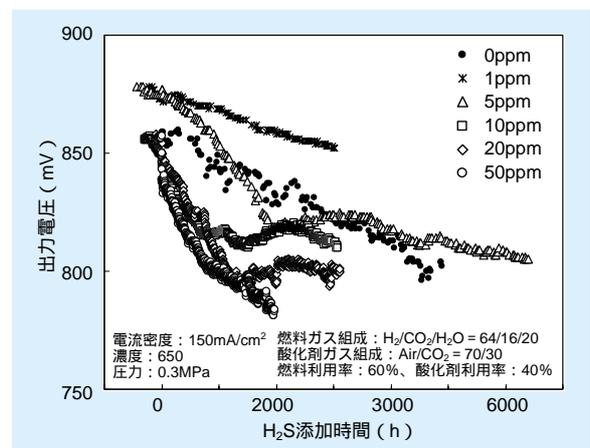


図4-2-1 高H<sub>2</sub>濃度燃料におけるH<sub>2</sub>Sの影響

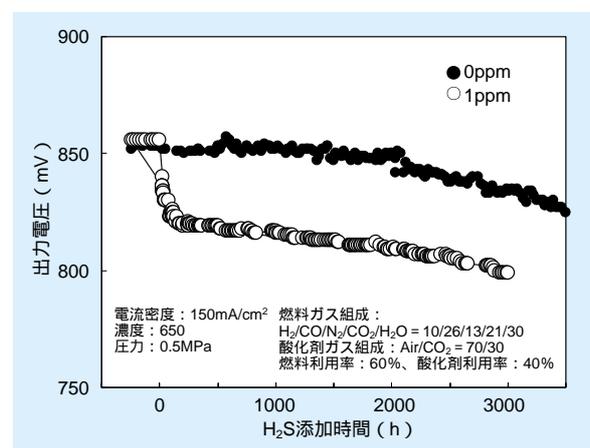


図4-2-2 高CO濃度燃料におけるH<sub>2</sub>Sの影響

下のパターンは、H<sub>2</sub>S添加直後に急激な電圧低下があり、添加約1,000時間までは電圧低下率が大きいものの、時間とともに電圧低下率は減少していることがわかる。

さらに、図4-2-1と図4-2-2を比較すると、図4-2-2ではH<sub>2</sub>S : 1 ppmの添加により約20mV電圧が低下しており、H<sub>2</sub>Sの影響が大きいことがわかる。

これは、図4-2-3に示すように添加したH<sub>2</sub>Sの一部がアノード(Ni)表面に化学吸着しNi触媒機能の低下を引き起こすことが原因であり<sup>(1)(2)</sup>、そのため、COからH<sub>2</sub>への転化反応(シフト反応)が阻害され、発電反応の主反応物質であるH<sub>2</sub>が欠乏し電池性能が低下する。したがって、CO濃度の高い燃料ほどH<sub>2</sub>Sの影響は大きくなり、高H<sub>2</sub>燃料でのH<sub>2</sub>S許容濃度は5 ppm程度であるが、高CO濃度燃料では1 ppm以下となる。

また、運転圧力が高いほど燃料が電池内に滞留する時間が長くなるため、シフト反応の反応速度の低下を補うことができ、H<sub>2</sub>Sの影響が小さくなる結果となった。(図4-2-4)

## (2) ハロゲン化合物(HCl、HF)の影響

高CO濃度燃料にHCl : 10ppm添加した場合、HF : 10ppm添加した場合の両者において、不純物による発電性能への影響は認められなかった。<sup>(3)</sup>しかし、図4-2-5の電池内でのHCl、HFの挙動および図4-2-6のCl、Fの物質収支に示すように、HClおよびHFは熔融炭酸塩と反応し塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)およびフッ化物イオン

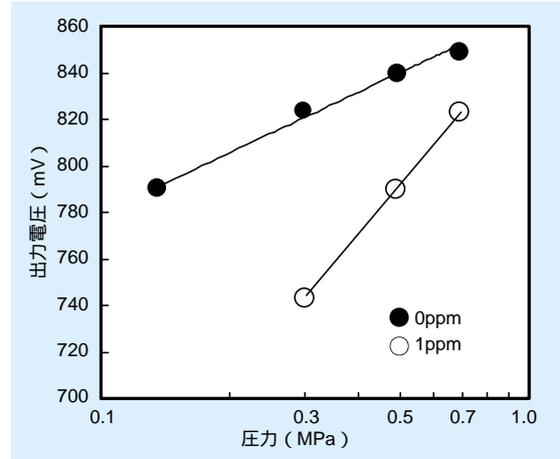


図4-2-4 H<sub>2</sub>Sの影響と運転圧力の関係

(F<sup>-</sup>)として電解質中に蓄積されることが、試験後の解体分析により明らかとなり、炭酸塩ロス(炭酸イオンの減少)が電池寿命に影響を及ぼすことになる。加えて、塩化物イオンは運転圧力が低い場合、NaClまたはKClとして蒸発するため電解質ロス(電解質量の減少)も寿命に影響を及ぼす。さらに、電解質中のフッ化物イオン濃度が高い場合、カソード集電板の腐食が激しくなることから、長時間および高濃度HFでの運転では、腐食およびそれに伴う電解質ロスが電池寿命に対して問題となる。以上のような背景から運転時間40,000時間達成するためには燃料中のHClおよびHF濃度を1 ppm以下に抑える必要がある。

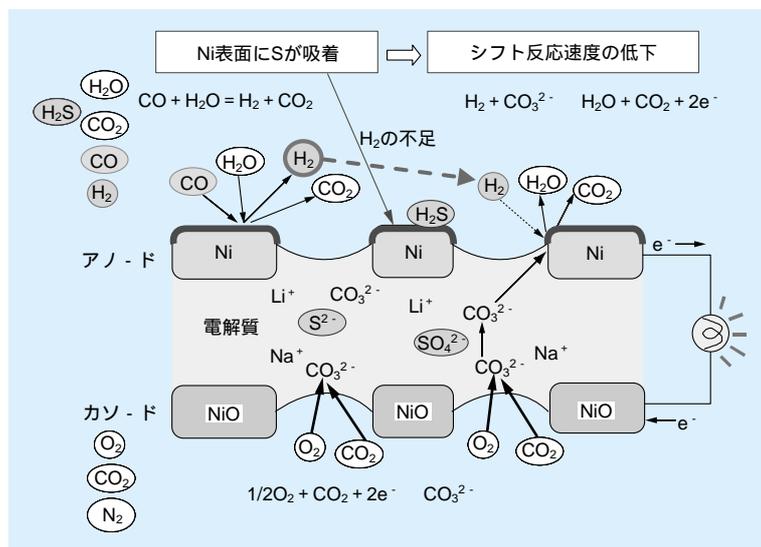


図4-2-3 電池内でのH<sub>2</sub>Sの挙動

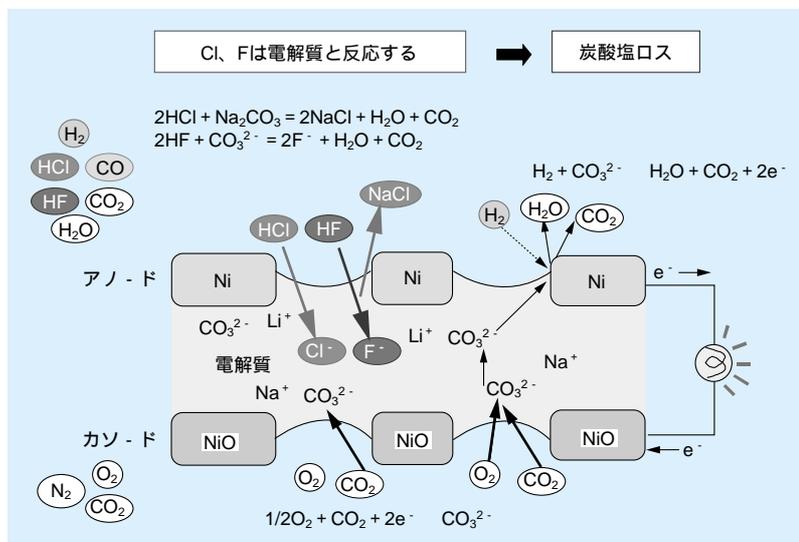


図4-2-5 電池内でのHCl、HFの挙動

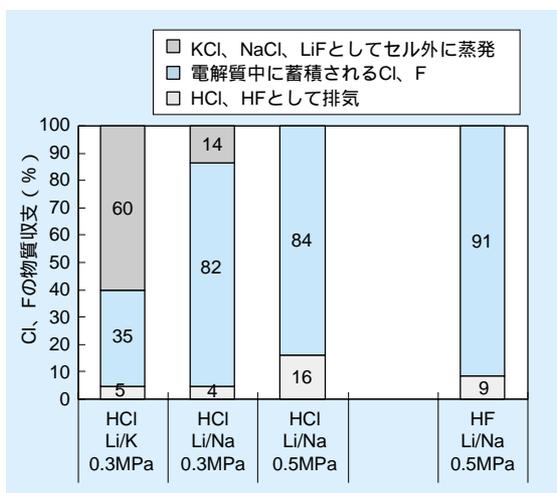


図4-2-6 Cl、Fの物質収支

いる場合、炭酸ガスリサイクルによって酸化剤ガスに送り込まれる窒素酸化物濃度は約20～50ppm程度となる。

また、NOx、SO2を多量に含むごみ焼却場・火力発電所・製鉄所などの排ガスを酸化剤ガスに用いることも考えられる。

### (1) NOxの影響

図4-2-7に示すNOx：50ppm添加した場合の電圧経時変化より、NOx添加により内部抵抗が増加し、電池電圧は低下することがわかる。しかしながら、その内部抵抗の増加は数十時間で飽和するため、電池性能の低下は抑えられる。

### (3) NH3の影響

高CO濃度の燃料にNH3：300ppm添加した場合、電池性能への影響は確認できず、添加したNH3のほぼ全量が燃料排ガス中に排出される。また、NH3：500ppmを含んだ高H2濃度の燃料による発電試験においても電池性能に影響がないことを確認した。(4)

### 4-2-2 酸化剤ガス中不純物の影響

燃料排ガス中のH2SおよびNH3は、炭酸ガスのリサイクルに伴い触媒燃焼器で酸化され硫酸化物(SO2)または窒素酸化物(NOx)となりカソードに送り込まれる。例えば、燃料中にアンモニアが約300ppm含まれて

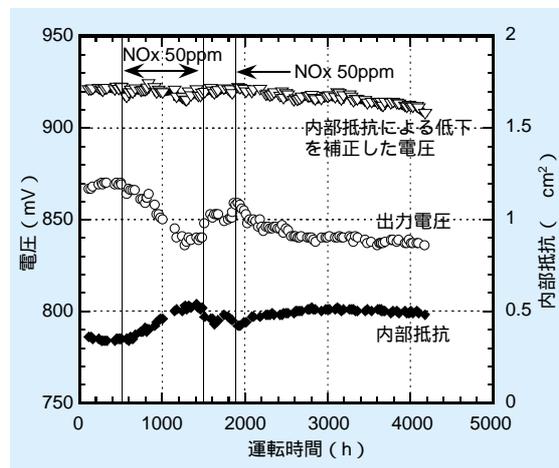


図4-2-7 NOx：50ppm添加した場合の電圧経時変化(図4-2-1の運転条件と同様)

これは、図4-2-8に示すように、継続的にNO<sub>x</sub>はカソード側から電解質に溶解するが、アノードにおいて燃料ガス中のH<sub>2</sub>とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>またはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が反応し、N<sub>2</sub>としてアノード排ガス中に放出されるため、電解質中にはほとんどNO<sub>3</sub><sup>-</sup>またはNO<sub>2</sub><sup>-</sup>は蓄積されないためと考えられる。したがって内部抵抗増加原因となる物質の生成も鈍化し、結果的に電池性能の低下はほとんど起こらない。またこの結果は、供給されたNO<sub>x</sub>がN<sub>2</sub>に還元されることを示しており、MCFCのように燃料ガスと酸化剤ガスが電解質板によって仕切られている機器は脱硝機能を持ち合わせていることを示している。酸化剤中NO<sub>x</sub>濃度が100ppm以上になると内部抵抗の増加に加え反応抵抗も増加も大きくなるため、NO<sub>x</sub>の許容濃度は50ppm程度となる。

## (2) SO<sub>2</sub>の影響

SO<sub>2</sub>の添加により、図4-2-9に示すようにカソード流路部の腐食が進行しやすくなるため、通常のカソード流

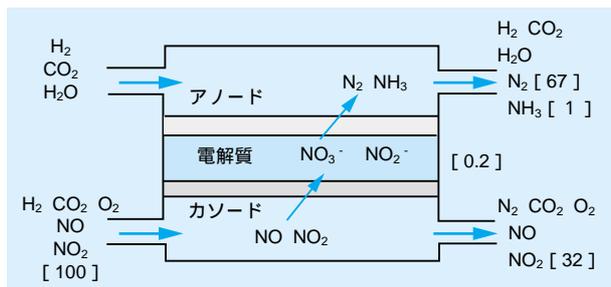


図4-2-8 電池内でのNO<sub>x</sub>の挙動

( [ ] は添加したNO<sub>x</sub>量を100とした場合の窒素化合物の収支)



図4-2-9 SO<sub>2</sub>によるカソード流路部 (SUS316L) の腐食

路部材に用いられているステンレス鋼 (SUS316L) よりも耐腐食性の高い材料 (例: インコロイ 825) を用いる必要がある。図4-2-10にインコロイ 825のカソード流路部材を用いた場合の高H<sub>2</sub>濃度燃料における電圧経時変化を示す。電圧の経時変化はH<sub>2</sub>S添加の場合と類似した傾向にあり、SO<sub>2</sub>添加初期に電圧の低下は大きいが時間の経過にしたがって小さくなる。

また、SO<sub>2</sub>の影響は高H<sub>2</sub>濃度燃料よりも高CO濃度燃料での影響がかなり大きくなるため、高CO濃度燃料でのSO<sub>2</sub>許容濃度は1 ppm以下となる。このように酸化剤ガス中にSO<sub>2</sub>を加えた場合でも、燃料ガス組成によって、影響度に違いが現れるのは、図4-2-11の機構に示すようにアノード側にH<sub>2</sub>Sの状態では放出され、H<sub>2</sub>Sの影響も加わるためである。

## 4-2-3 複数不純物共存条件による電池性能への影響

H<sub>2</sub>S、HCl、HF、NH<sub>3</sub>が共存するような条件で電池性能への影響を調べた。まず、高CO濃度の燃料にH<sub>2</sub>S : 1 ppmを添加し、320時間後にNH<sub>3</sub> : 300ppm、HF : 10ppm、HCl : 5 ppmを同時に追加した場合の電圧経時変化を図4-2-12に示す。H<sub>2</sub>Sの添加によって図4-2-2と同様に電池電圧は約25mV低下したが、NH<sub>3</sub>、HF、HClの添加によっては多少電圧に変動が見られるものの大きな変化は見られていない。

図4-2-13では、H<sub>2</sub>S、HCl、HF、NH<sub>3</sub>に加えNO<sub>x</sub> : 20ppm、SO<sub>2</sub> : 1 ppmを添加した場合の電圧の挙動を

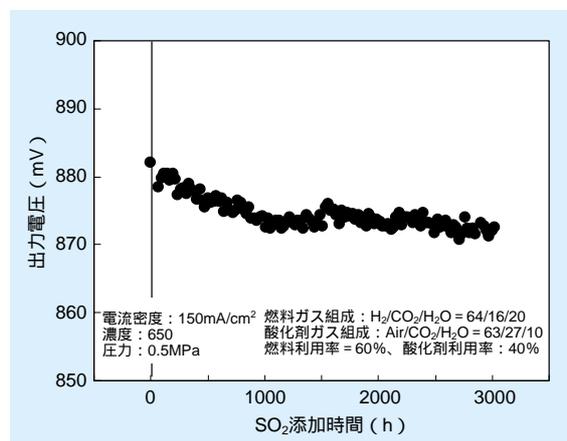


図4-2-10 インコロイ825のカソード流路部材を用いた場合の電圧経時変化

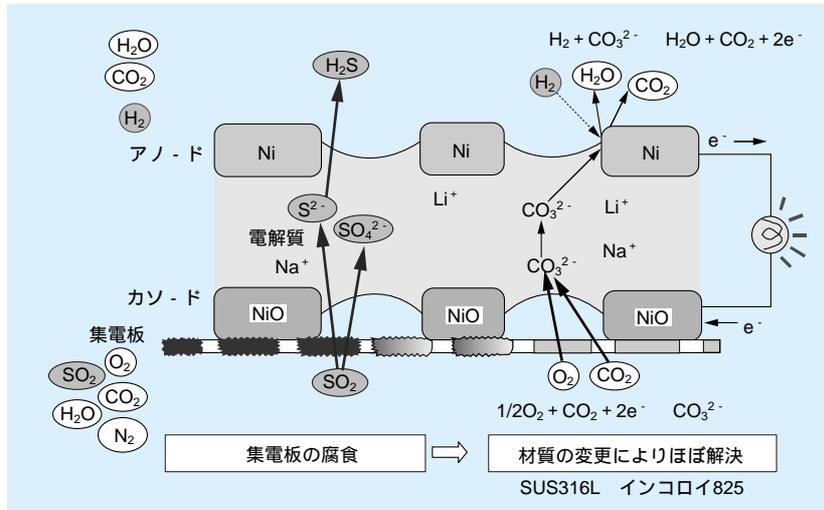


図4-2-11 電池内でのSO<sub>2</sub>の挙動

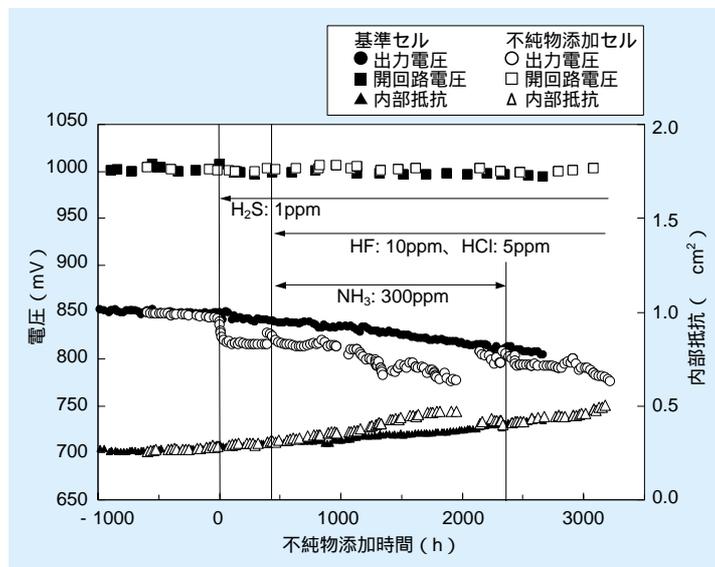


図4-2-12 H<sub>2</sub>S、HCl、HF、NH<sub>3</sub>の複合影響 (図4-2-2の運転条件と同様)

示す。個々の不純物の影響は現れているが、複数の不純物が含まれることによる発電性能への複合的な影響は見られなかった。

これまでの結果から、各不純物の影響と許容濃度は表4-2-1に示すようにまとめられ、これら不純物の複数種が供給ガスに含まれる場合は、個々の不純物の影響の加

算として全体への影響を評価できる。

以上、当研究所を中心として実施した石炭ガス化燃料中の各種の不純物による電池特性への影響評価について述べた。今後はバイオ・廃棄物・石炭ガスの実ガスを用い不純物の影響について明らかとしていく必要がある。

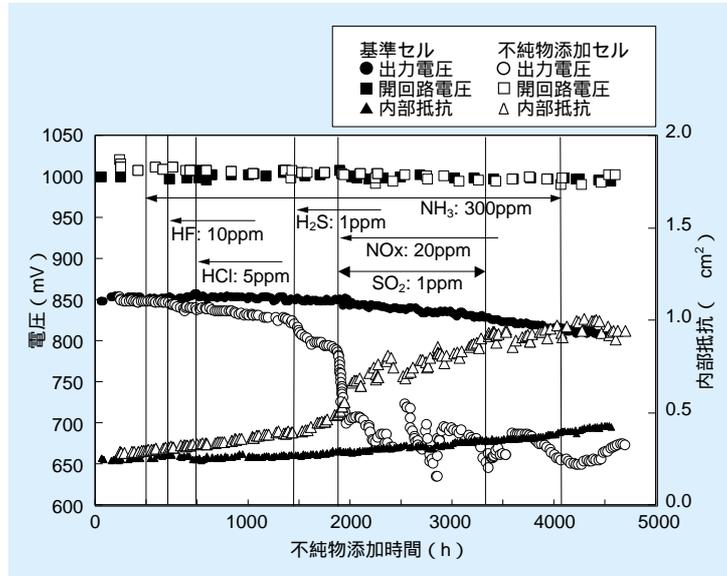


図4-2-13 燃料中不純物H<sub>2</sub>S、HCl、HF、NH<sub>3</sub>および酸化剤中不純物SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>の複合影響（図4-2-2の運転条件と同様）

表4-2-1 各不純物の影響と許容濃度

不純物	影響	許容濃度 (ppm)	
		高H <sub>2</sub> 濃度燃料	高CO濃度燃料
H <sub>2</sub> S	シフト反応の反応速度低下	5	1
HCl	炭酸塩ロース	1	
HF	炭酸塩ロース・腐食	1	
NH <sub>3</sub>	なし（500ppm以上のデータなし）	500	
SO <sub>2</sub>	腐食・シフト反応の反応速度低下	3	1以下
NO <sub>x</sub>	内部抵抗の増加	50	

## 4 - 3 高性能ガス精製技術

### 4-3-1 高性能ガス精製技術の概要

バイオマス・廃棄物・石炭ガス化ガスには、様々な不純物が含まれており、前節ではこれらの不純物による電池性能への影響について述べた。これらのガスをMCFCに適用するためには、性能を低下させる成分を必要なレベルまで除去するガス精製技術の開発が必要である。

除去成分としては、ばいじん、硫黄化合物（H<sub>2</sub>S、COS）、ハロゲン化物（HCl、HF）が挙げられ、当研究所では、MCFC性能への影響度を考慮しつつ、これら

の当面の目標としてばいじん濃度 1 mg/m<sup>3</sup><sub>N</sub>以下、硫黄化合物およびハロゲン化物濃度 1 ppm以下を設定し、ガス精製技術の開発を進めてきた。これらの目標値は、開発が進められている石炭ガス化複合発電（IGCC）用のガス精製目標と比較して、さらに高いレベルのものとなっている。

このガス精製技術としては、ガスを室温レベルまで冷却して除去する湿式ガス精製技術と高温のまま除去する乾式ガス精製技術が挙げられる。湿式ガス精製技術では、ばいじん除去後、アンモニアおよびハロゲン化物（HCl、HF）などが水スクラバーで除去され、さらにCOS変換器により湿式脱硫装置では除去し難いCOSがH<sub>2</sub>Sへ転

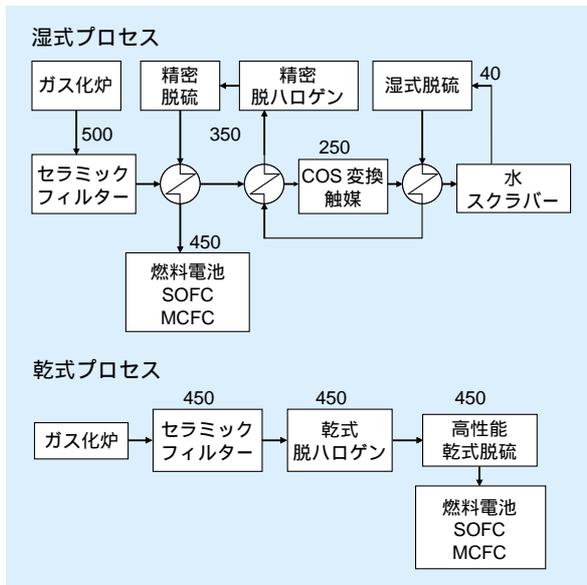


図 4-3-1 ガス精製プロセス

換される。最後に MDEA (メチルジエタノールアミン) などの吸収液を用いた湿式脱硫装置で H<sub>2</sub>S を除去する。また、湿式脱硫装置では、硫黄化合物を 1 ppm 以下まで除去できないため、酸化亜鉛等の乾式脱硫剤によりさらに精密に硫黄分を除去する必要がある。一方、乾式ガス精製技術においては、高温のまま、同一温度でばいじん、硫黄化合物、ハロゲン化物を除去する。このため、熱損失が極めて少なく、さらに熱交換器など機器がなく、湿式ガス精製に比べ、プロセスも簡素化にできる利点を有する。しかし、本プロセスは MCFC 用も含めて現状において実用化された例はない。

当研究所では、このように湿式ガス精製技術に比べて、メリットの多い乾式ガス精製技術を MCFC に適用するため、400 ~ 450 において使用する高性能乾式ガス精製技術の開発を進めてきた。

#### 4-3-2 セラミックフィルター集じん技術

高温でかつ硫黄化合物やハロゲン化物が含まれる腐食性の高い雰囲気ではばいじんを 1 mg/m<sup>3</sup> 以下まで精密に除去する技術として、セラミックフィルター集じん技術の開発を進めた。この技術においては、図 4-3-2 に示すように石炭ガス化ガスが、フィルターの外面から内面へ通過する間に、ばいじんがフィルター外面で除去され、ばいじん層が形成される。その後は、この層でばいじん

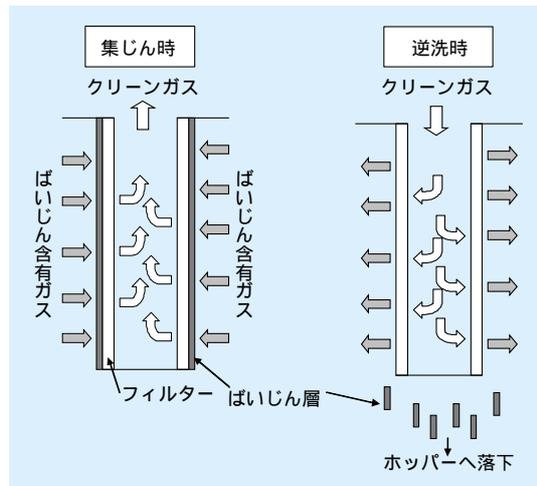


図 4-3-2 セラミックフィルター集じん法

が除去され、次第に層が厚くなり、圧力損失が設定の値に達した時点で、クリーンなガスを内面側に噴射し、ガスを逆向きに流し、ばいじん層を払い落とすこと(逆洗)により、繰り返し使用する。

このセラミックフィルターにおいては、腐食しないこと、逆洗ガスとの温度差による熱衝撃に強いこと、圧力損失が小さいことおよびフィルター内部へのばいじんの侵入を防止できることが必要となる。

当研究所は SiC を用い、外面の気孔を微細化すると共に、ばいじんの除去に関与しない内部の気孔を大きくした二層構造のフィルターを開発した(図 4-3-3)。このフィルターは当研究所に設置した 2 トン/日空気吹き噴流床石炭ガス化装置に対応した乾式クリーンアップ装置により性能が評価され、さらに、勿来 200 トン/日空気

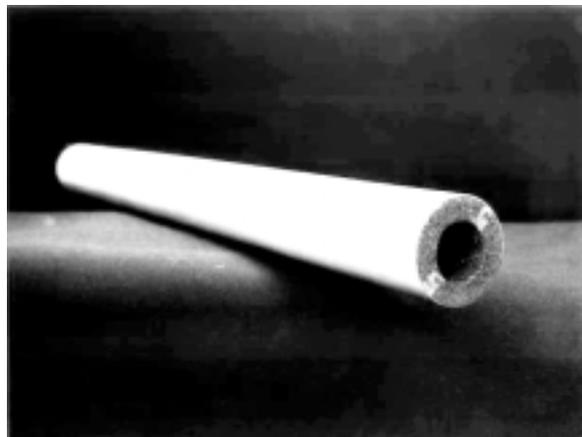


図4-3-3 セラミックフィルターエレメント  
外径70mm、内径40mm、長さ1000mm

吹き噴流床石炭ガス化パイロットプラントにおいて検証され実証段階にある。

### 4-3-3 乾式脱硫技術

金属酸化物を用いた脱硫剤に石炭ガス中の硫黄化合物 ( $H_2S$ 、 $COS$ ) を吸収させて除去する。さらに使用後の脱硫剤を再生して使用することを前提としている。この脱硫剤を開発するに当たっては、以下の事項を考慮して検討を進める必要がある。

- 1 炭素析出による脱硫剤の崩壊が生じない。
- 2 目標濃度まで除去できる。
- 3 再生でき、長期間使用できる。

図4-3-4に脱硫剤を用いる当研究所が開発した固定床脱硫システムを示す。このシステムでは、3塔を有し、還元、脱硫および再生の3工程を順次切り換えることにより連続的に脱硫を行う。また、硫黄分を吸収した脱硫剤は酸素と反応させ、硫黄分を二酸化硫黄 ( $SO_2$ ) として放出させて再生される。この再生反応は発熱反応であるため、脱硫剤温度が耐熱温度 (800 ) を超えないように、硫黄回収後の再生ガスをリサイクルして、酸素濃度が1.5%程度となるように空気を希釈して再生に用いる。

当研究所では、石炭ガス化複合発電用に硫黄化合物を100ppm以下まで除去できる酸化鉄系ハニカム脱硫剤を開発し、その性能を勿来の200トン/日石炭ガス化複合発電パイロットプラントにおけるバイパス試験(全ガス量の1/10)で検証した。

さらに高性能化し、MCFCにも石炭ガスを利用できるように、硫黄化合物を1ppm程度まで低減できる亜鉛

フェライト脱硫剤の開発を進めた。

1ppm以下と極低濃度までの除去を前提とする場合には、鉄成分では達成が困難であり、亜鉛成分の添加が不可欠である。また、再生の容易さからは鉄成分を含んでいた方が好ましい。そこで1ppm以下まで除去できる亜鉛成分と再生が容易な鉄成分とを組み合わせた亜鉛フェライトを用いたハニカム脱硫剤(図4-3-5)を調製し、性能評価を実施した。この結果、図3-4-6に示すように450において酸化鉄では除去できなかった1ppm以下までの除去が可能であることを明らかにした。さらに脱硫/再生繰り返し試験を実施し、硫黄分吸収容量の急激な低下はなく、長期的に利用できる見通しを得ている。

### 4-3-4 脱ハロゲン技術

使用する吸収剤は石炭ガス中のHClとHFを同時に除去する必要がある。図4-3-7に各物質の化学平衡における除去の可能性を示す。この結果からはHClおよびHFを同時に1ppm以下まで除去できる成分としてナトリウム系の物質が挙げられる。

当所は、活性の高いナトリウム化合物としてアルミン酸ナトリウム ( $NaAlO_2$ ) を見出した。これに活性アルミナを添加することにより多孔質な吸収剤を調製し、性能評価を行った結果、図4-3-8に示すように、炭酸ナトリウムのような工業原料をそのまま使用するのに比べ、硫黄化合物共存下で高い性能を有していることを明らかにした。また、反応後ナトリウム成分は再生し難い塩化物やフッ化物となるため、再生・再利用が重要な課題となる。そこで、アルミニウム成分のみを回収する方法について検討し、アルミニウム成分をリサイクルできる調製法を考案した。

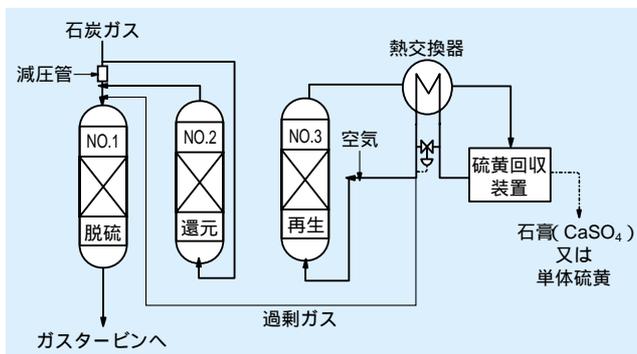


図4-3-4 固定床脱硫システム

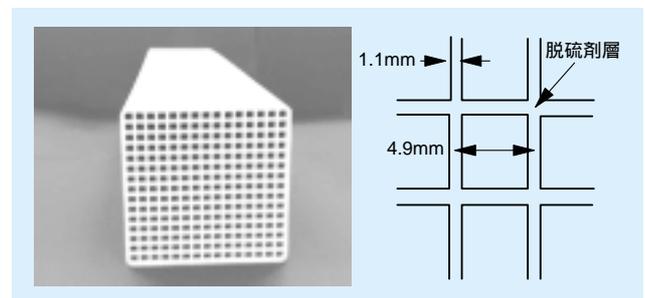


図4-3-5 亜鉛フェライトハニカム脱硫剤  
 $ZnFe_2O_4$ : 20wt%

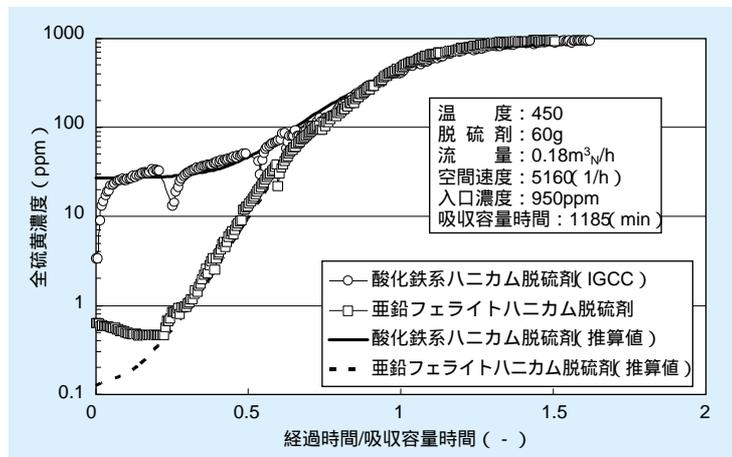


図4-3-6 亜鉛フェライト脱硫剤の脱硫性能

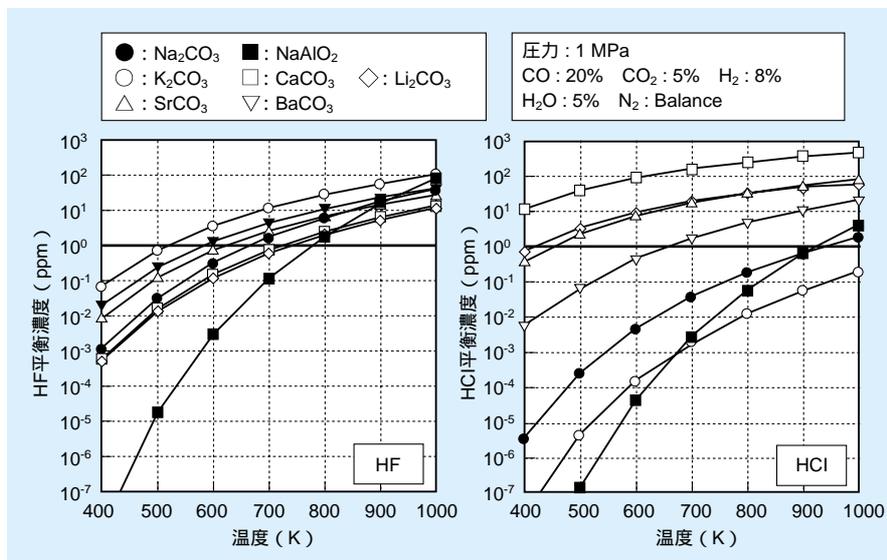


図4-3-7 各種金属酸化物のHCl、HF平衡濃度

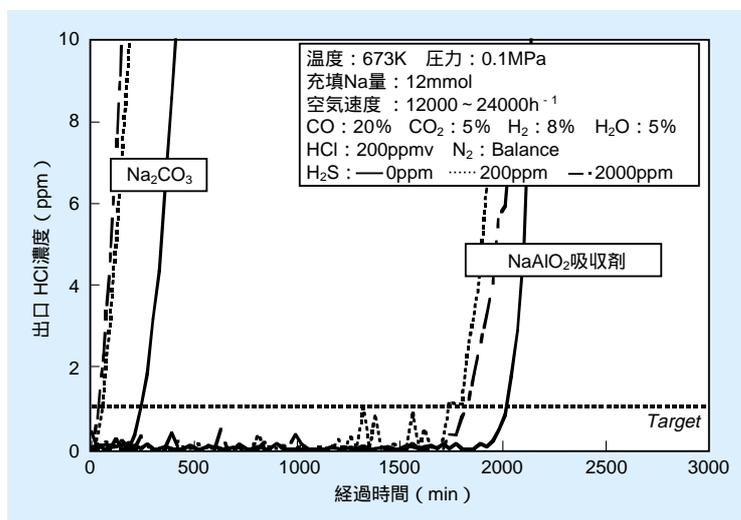


図4-3-8 NaAlO<sub>2</sub>吸収剤のHCl除去性能

現在、ナトリウム成分を再利用するための再生法および吸収剤の粒径や形状を調節可能な調製法について検討を進めている。

#### 4-3-5 発電効率に及ぼすガス精製システムの影響

石炭ガス化炉3方式に湿式ガス精製技術、乾式脱硫技

術を組み合わせた場合のMCFCの効率計算を実施した。この結果、表4-3-1に示すように、すべての方式において50%（HHV基準）以上の発電効率を得られることが判明した。さらに乾式法を採用した場合には、ガス化方式による差異はなくなり、53%と最も高い発電効率を得られることが判明した<sup>(5)</sup>。

表4-3-1 石炭ガス化MCFC発電の発電効率推算結果

	空気吹き ドライフィードガス化炉		酸素吹き ドライフィードガス化炉		酸素吹き スラリーフィードガス化炉	
	発電端効率 (%)	送電端効率 (%)	発電端効率 (%)	送電端効率 (%)	発電端効率 (%)	送電端効率 (%)
湿式ガス精製 MDEA法	57.2	52.5	61.4	53.1	58.9	51.4
乾式ガス精製 ZnFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NaAlO <sub>2</sub>	58.3	53.3	61.9	53.3	60.6	53.1

## 4-4 実電池特性に基づくシステムの構築

MCFC発電システムの構成は様々な研究機関やMCFCメーカーにより多数提案されている<sup>(1)-(5)</sup>。しかしながら、多くのシステムに関する熱効率解析結果をみると、実際のMCFCの性能や発電可能な条件について、必ずしも十分に考慮したとは言えないものが多い。このことは、システム特性を解析するにあたり、最も基本となる実電池の発電可能な条件が明確化されていないことに起因しているものと考えられる。これらを考慮しないシステム設計では、実際の発電は不可能であり、MCFCの適用を拡大・展開して行くことは困難である。

当研究所は従来から、単セルやスタックにおける実電池発電特性や運転限界を実験的に把握してきており、それらをシステム設計やシステム性能解析に結びつけることが可能である。本章では、まず多様な燃料を供給した場合のシステムの一例として石炭ガスを対象に実電池の発電可能な条件を反映したシステム性能解析を行い、より現実的な石炭ガス化MCFC複合電システムの特性を示す。また、もう一例として、天然ガス燃料に焦点を当て、幅広い負荷領域にて運転が可能なMCFC発電システムの特性解析を実施し、将来的な新しい適用形態について示す。

### 4-4-1 発電システム構成に対するガス中不純物（H<sub>2</sub>S）の影響度

MCFCに、バイオマス、廃棄物、石炭などの多様なガス化ガス燃料を適用するためには、これらのガスに対するMCFCの耐久性検証のみならず、電池部分におけるガス組成条件等が発電に適切となるようなプラントシステムを構成することが重要である。これらのガス中には4-2節で述べたように多くの不純物が含まれる。H<sub>2</sub>Sは、アノード流路内部においてシフト反応を阻害し、反応は未平衡状態となる。多くのガス化燃料の主成分であるCOがH<sub>2</sub>へ十分転換されずアノード出口H<sub>2</sub>濃度が1%を下回るような条件では、電池電圧が低下することが報告されており、このような実電池における発電特性をシステム熱物質収支に反映させることも、現実的なシステム構成を得るためには重要となる<sup>(6)</sup>。そこで石炭ガス化MCFC発電システムを対象に熱効率解析を行い、電池出口H<sub>2</sub>濃度とシフト反応進行度の関係を明らかとした。さらに、シフト反応未平衡状態がシステム全体の特性に与える影響度を調べた。検討の対象としたシステ

ムは、アノード出口ガスをアノード入口に再循環させるアノードガスリサイクルシステム、及び、アノードガスリサイクル系を省略しアノード出入口間に熱交換器を設けたアノード熱交換システムである。

表4-4-1に、電池の安定した発電のために必要なガス条件のうち、システム解析に反映させた運転限界を示す。表中カソード入口での炭酸ガス分圧はニッケル短絡を抑制することを目的としたものである(3-2-6項参照)。これらのガス組成や運転条件を考慮することにより、実電池の発電特性を反映したシステム性能の解析が可能となる。

図4-4-1(a)にアノードガスリサイクルシステムの構成図を示す。アノードガスリサイクルの目的は、アノード入口部分における炭素析出を防止することである。炭素析出防止のために必要なアノードガスリサイクル率は80%程度となることが分かった。図4-4-1(b)にはアノード熱交換システムの構成図を示す。本システムでは、アノード入口におけるガス温度を所定の温度に上昇させるため、アノード出口ガスとの熱交換を行うシステム構成となっている。また、アノード入口におけるCO<sub>2</sub>濃度が低くなるため、ガス組成から見る限り高い電圧が

期待できる。本システムの場合、炭素析出防止のためには、アノードガスに蒸気を添加する必要がある、排熱回収系からの蒸気供給を伴う構成になっている。燃料ガスへの蒸気添加量は約60%程度が必要となる。

これらのシステムに対して、アノード流路内部におけるシフト反応が未平衡状態となる場合について、アノード出口水素濃度に関する解析を行った。シフト反応の平衡状態に関しては、 $K = \frac{(H_2 \cdot CO_2)}{(CO \cdot H_2O)}$  [床平衡] /  $\frac{(H_2 \cdot CO_2)}{(CO \cdot H_2O)}$  [坪平衡] の値を解析に導入し、Kの値を1以下の範囲で変更することによりシステムの熱物質収支解析に反映させた。図4-4-2に、Kの値が0.4に低下した場合の、アノード出口におけるH<sub>2</sub>濃度と設定燃料利用率の関係を示す。アノード出口における

表4-4-1 解析に考慮した電池の運転制約要因と制約条件

場所	運転制約要因
アノード入口	炭素非析出条件
アノード出口	水素濃度1%以上
カソード入口	低炭酸ガス(0.1MPa以下)分圧

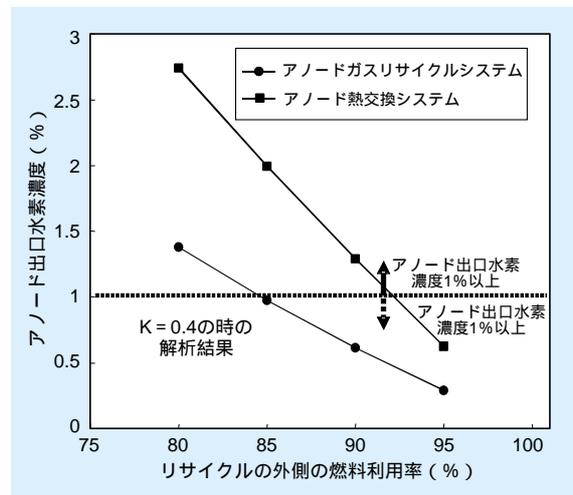


図4-4-2 アノード出口H<sub>2</sub>濃度のプラント燃料利用率依存性 [  $K = \frac{(H_2 \cdot CO_2)}{(CO \cdot H_2O)}$  ]<sub>床平衡</sub> /  $\frac{(H_2 \cdot CO_2)}{(CO \cdot H_2O)}$  ]<sub>坪平衡</sub> ]

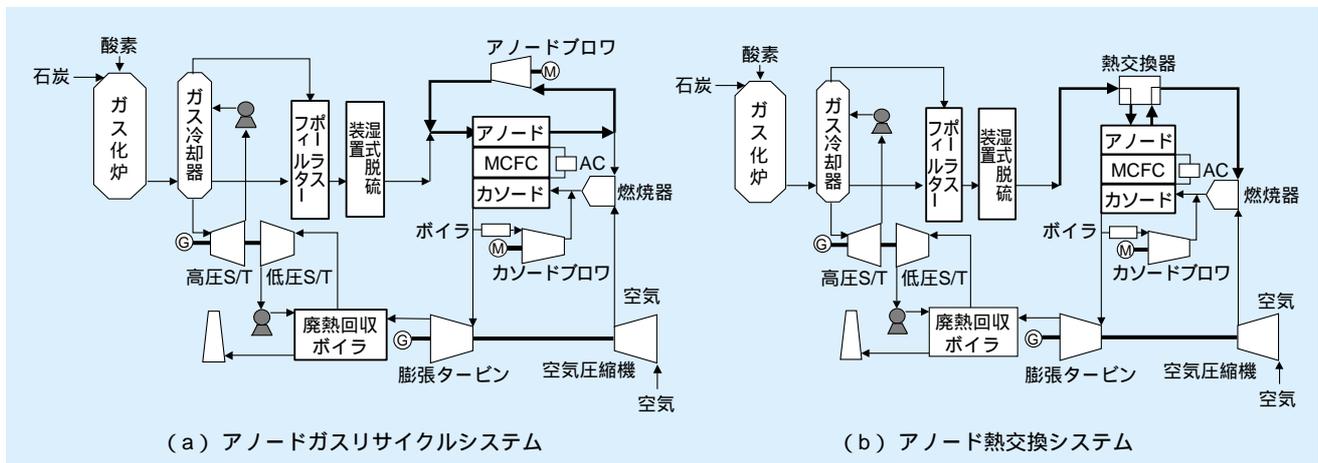


図4-4-1 不純物(H<sub>2</sub>S)影響度検討の対象とした石炭ガス化複合MCFC発電システムの構成

H<sub>2</sub>濃度が1%程度以上となる燃料利用率の領域は、アノード熱交換システムの方が広がっており、アノード熱交換システムは、アノードガスリサイクルシステムに比べて、燃料利用率を高く設定した運転が可能であることが分かった。

一方、ニッケル短絡抑制のためには酸化剤ガス（カソードガス）中のCO<sub>2</sub>分圧を低くした運転が必要である。カソード側のシステム構成に注目すると、検討を行ったシステムではカソードガスリサイクル系にボイラーを設置し、電池からの熱量を蒸気タービンに回収することによりシステム全体の熱効率を向上させるような構成となっている。スタックの温度はカソードガスリサイクル系での熱回収量と空気圧縮機からの供給空気量により制御される。従って回収熱量を変えればシステムへの供給空気量が変化し、カソードCO<sub>2</sub>ガス分圧を調整できる。システム熱効率とカソード炭酸ガス分圧についての検討結果を図4-4-3に示す。ニッケル短絡抑制のための運転可能領域において、カソードCO<sub>2</sub>ガス分圧を低下させると、アノードガスリサイクルシステムでは熱効率の低下を伴うのに対し、アノード熱交換システムでは、逆に熱効率の上昇を伴うことが分かった。

以上の結果から、実電池における不純物の影響を考慮することにより、アノード熱交換システムは、石炭ガス化燃料のような高CO濃度、低H<sub>2</sub>濃度燃料に対して、幅広い燃料利用率で運転可能であり、カソード炭酸ガス分圧を低減させた条件にも十分対応可能なシステムにな

ることが判明した。

#### 4-4-2 広負荷域対応システム

MCFC発電プラントは、電池本体側からみれば、発電効率の高い定格点にてベース電源として運用されることが望ましいが、電力系統側から見れば、電源構成上、ミドル負荷運転も含めた幅広い負荷領域に対応することが要求される。従って、MCFC発電プラントを高効率、かつ幅広い負荷範囲に亘って運転することは、MCFCの早期導入に向けた重要課題である。これまでに提案されているMCFC発電システムでは、定格点において最大効率を得られるように空気流量とMCFC容量を決定し、ガスタービン圧縮機の回転数は一定として設計している。従って圧縮空気量も一定となり、部分負荷運転時には、スタック冷却用空気が過剰となり圧縮空気の一部を燃料電池からバイパスさせ、燃料を追い焚きして直接ガスタービンに供給している。このため、部分負荷効率が大幅に低下するという課題があった<sup>(7)-(10)</sup>。本来、MCFC本体には部分負荷時においても発電効率が高いという特徴があるが、このような設計では燃料電池の特徴を十分に引き出せていない状況にあった<sup>(11)</sup>。

そこで、天然ガスを燃料とするMCFC発電システムを対象とした熱物質収支解析を実施し、広い負荷範囲において高効率発電が可能なシステムを提案した。解析に当たっては特に、1 ニッケル短絡及び腐食管理の指標と

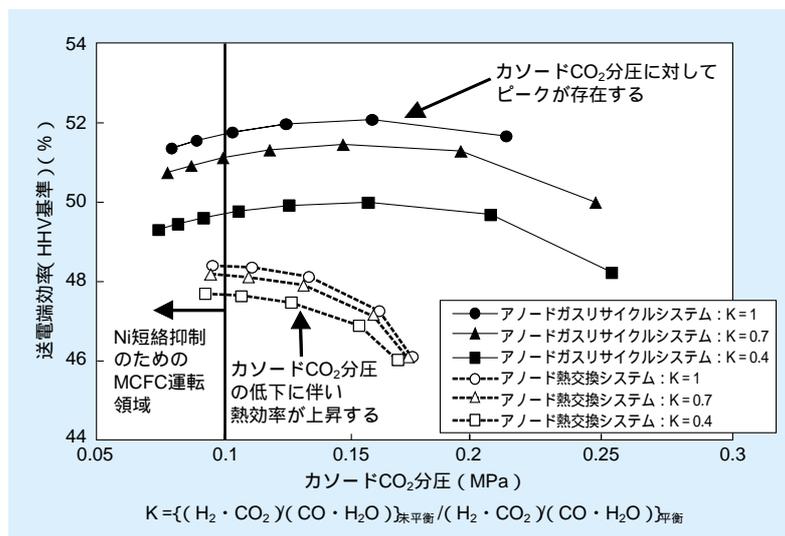


図4-4-3 カソード炭酸ガス分圧と熱効率の関係

なるスタック運転温度範囲、2スタックへの安定した燃料供給のための最大燃料利用率、3極間差圧を適正範囲内に保つためのカソード流路圧力損失の上限値を管理項目とした(表4-4-2)。運転負荷範囲を拡大するには、負荷変動時にスタック内部における発熱量が変化するため、発熱に合わせたスタックの冷却方式が重要な技術課題となる。

図4-4-4(a)にベースとした外部改質型MCFC発電システムの構成を示す(ケース1)。燃料予熱器と蒸気発生器からの天然ガスと蒸気を混合し、改質器によりH<sub>2</sub>を主成分とする燃料ガスを生成する。この燃料はMCFCのアノード流路内に供給され、発電反応の後、改質器の燃焼部に供給され、燃料改質プロセスでの吸熱をまかなうために燃焼される。一方、空気は圧縮機で加圧され、改質器の燃焼排ガスと混合してから燃料電池のカソード側に供給される。カソード排ガスの一部はガスリサイクルブローにより、カソード入口側に再循環され、

MCFCの温度を調整する役割を果たす。カソード排ガスの一部は改質器燃焼部の燃焼用空気として利用され、残りは膨張タービン入口へと導かれる。膨張タービン排ガスは燃料改質用の蒸気を生成した後、系外に放出される。

本ベースシステム(ケース1)では、前述したように、部分負荷運転時にシステム効率が低下する。そこで、MCFCの冷却空気が過剰とならないよう、空気圧縮機をガスタービンから分離し、回転数制御により流量を変更可能となるシステム(ケース2)を考案した。本システムでは、空気圧縮機の流量と圧力比の関係をもとに、高負荷運転時でMCFCの冷却空気が多量に必要なときは、空気圧縮機の回転数を増加させて高圧運転する一方、部分負荷運転時でMCFCの冷却用空気量を多く必要としない場合には、空気圧縮機の回転数を低下させ、低圧運転している<sup>(12)-(18)</sup>。即ち、MCFCシステムが変圧運転されることとなる。変圧運転は、空気流量の多い時に高圧となるため、MCFCでの圧力損失が小さくなることから、ウエットシールの保護に有利であり、空気流量の少ないときは、低圧運転となるため、カソード炭酸ガス分圧が低下し、Ni短絡によるMCFCの寿命面で有利となる。なお、本ケースではカソードリサイクル系に冷却器も設置し高負荷時のスタック冷却を補助している。

ケース2では、高圧運転時には、燃料改質率の低下に伴い燃料利用率が低下し、システム効率が低下する。そ

表4-4-2 発電特性解析に当たり考慮した実電池の運転可能条件範囲

位置	設定条件	条件設定の目的
An/Ca入口温度	> 600	Ni短絡抑制
An/Ca出口温度	< 660	腐食抑制
燃料利用率	< 85%	燃料ガス不均一分配抑制
カソード圧力損失	< 3kPa	ガスリーク抑制
セル電圧	> 700mV	安定した発電

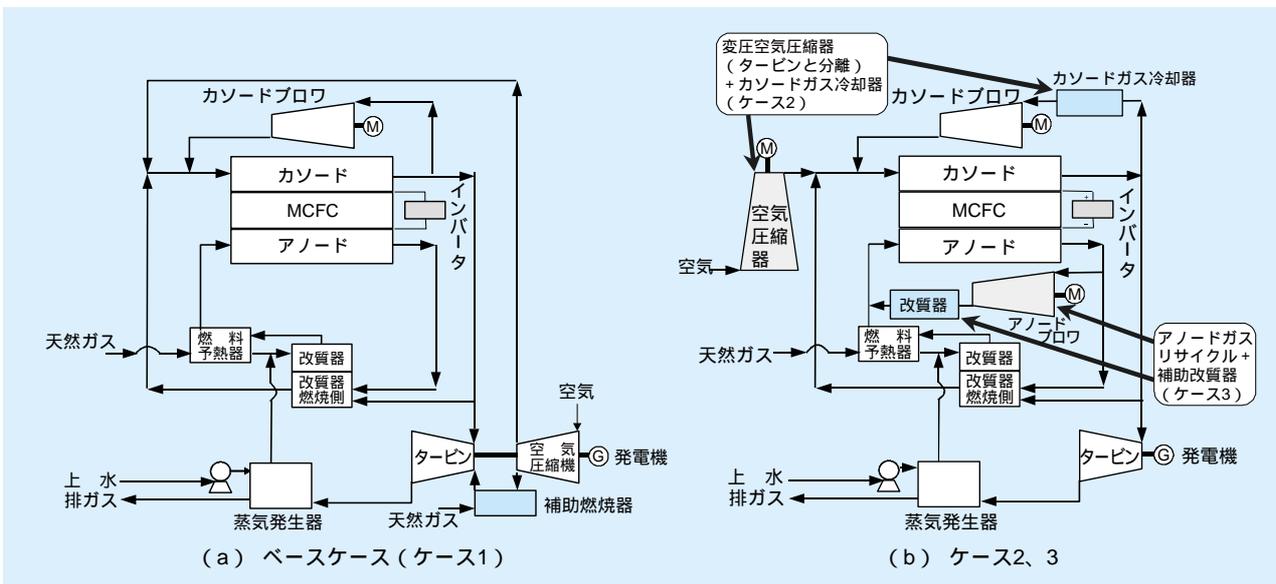


図4-4-4 天然ガスを燃料とする広負荷対応発電システムの構成

ここで、アノードガスリサイクル系並びに補助（断熱）改質器を設置し、高圧運転時でも燃料の改質率を高く設定でき、熱効率を高く取れるシステム（ケース3）についても検討した<sup>(7X19)</sup>。

図4-4-4（b）に、空気圧縮機を変圧運転とし、カソードガスリサイクル系にガス冷却器を設置したケース2、及び、ケース2にアノードガスリサイクルと断熱改質器を設置したケース3のシステム構成を示す。また、対象とした3ケースにおける負荷率に対する熱効率の解析結果を図4-4-5に示す。

ケース2では、100%負荷運転時にシステム圧力が上昇し、燃料改質率が低下するため熱効率が低下するものの、60%程度の部分負荷時に熱効率は55%程度と最大値を示した。ケース3では、高圧運転時にアノードリサイクル系の追設によって改質率を高く保つことができるため、ケース2と比較して、100%負荷時の熱効率が高くなった。いずれのケースでも、100%負荷時における熱

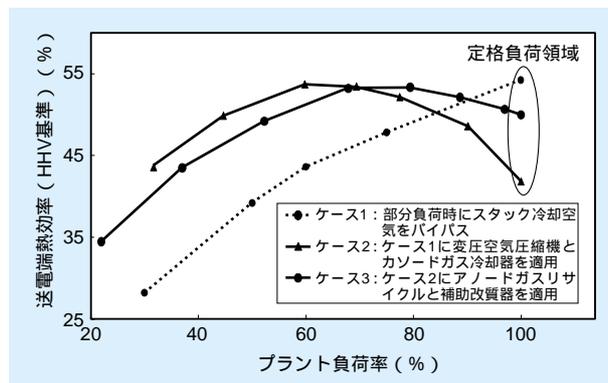


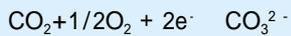
図4-4-5 性能比較を行ったシステムの部分負荷特性

効率はベースケースと比較して低下するものの、幅広い負荷範囲で熱効率がベースケースより高くなっていることが分かる。これらの解析より、負荷変動に幅広く対応するMCFCシステムを構成するためには、回転数制御による変圧運転型空気圧縮機の組み合わせが有効であることが明らかとなった<sup>(20)</sup>。

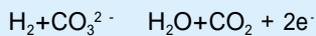
## コラム5：MCFCによる炭酸ガス濃縮

MCFCは、発電に伴って炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）がカソードからアノードに移動し、その結果、CO<sub>2</sub>濃度がカソード側に比べてアノード側で高くなるという原理的な特徴をもっている。このため、アノード排ガス中のH<sub>2</sub>Oを取り除くとCO<sub>2</sub>濃度は90%近くなり（N<sub>2</sub>を含まない天然ガスなどの燃料を使用した場合）、CO<sub>2</sub>を効率よく分離回収することが可能となる。

しかしながら、MCFCのカソード反応は



であるから、カソード側に反応ガスとしてCO<sub>2</sub>を供給しなければならない。通常のプラントでは、カソードに必要なCO<sub>2</sub>はアノード反応



で発生するCO<sub>2</sub>のほぼ全量をリサイクルすること

によって供給している（図（a））。

一方、高濃のCO<sub>2</sub>を含むアノード排ガスに着目して、アノード排ガスをCO<sub>2</sub>回収プラントに導入することが考えられ、この場合、カソードで必要なCO<sub>2</sub>を系外から導入する方式が検討されている。この方式のCO<sub>2</sub>分離回収MCFCプラントに、既設火力発電所、製鉄所、ごみ焼却場などから排出される燃焼排ガス（CO<sub>2</sub>を含む）をカソードへの酸化剤ガスとして導入すれば、それら排ガス中に含まれるCO<sub>2</sub>を効率よく濃縮するシステムとなる（図（b））。

例えば、7MW級MCFC発電プラントにおいて燃料を天然ガスとし、電流密度150mA/cm<sup>2</sup>、燃料利用率85%とした場合、最大約6.3トン/時間のCO<sub>2</sub>を濃縮回収できる。

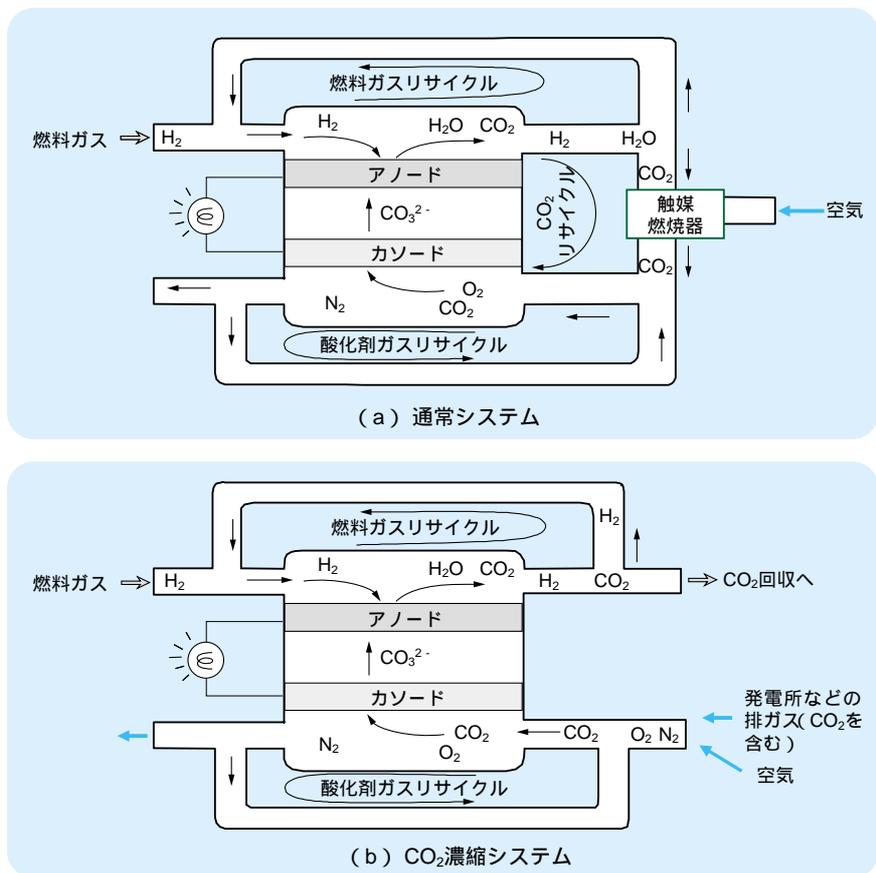


図 通常システムと外部からのCO<sub>2</sub>を濃縮するシステムの比較