

# ケミカルループ法を用いたエネルギー変換システムの 動的モデル構築と性能および経済性評価

096675 種部 毅

指導教員 大友順一郎 准教授

キーワード : ケミカルループ法, エクセルギー, 経済性評価

## 1. 緒言

現代のエネルギー・環境問題に対して、省エネルギーとエネルギー利用を高効率化し、CO<sub>2</sub>排出量の低減するシステムを構築することが求められている。しかし、技術の社会導入において経済性も重要であり、そのバランスをとる必要がある。

ケミカルループ法(以下、CL法と記す)は、格子酸素媒体である金属粒子を還元塔と酸化塔の二つの反応器を循環させ、金属粒子の酸化を空気中で行い、一方、炭素系燃料は金属酸化物粒子の還元を用いる。従来の燃焼法は化石燃料と空気を直接燃焼するものが多く、CO<sub>2</sub>分離にエネルギーを必要とすると共に、NO<sub>x</sub>などの有害物質が発生するという問題がある。これに対し、CL法は炭素系燃料を直接燃焼するよりも発熱量が増加しエクセルギー効率が向上するものと考えられ、NO<sub>x</sub>の出ないクリーンな燃焼も可能である。特にCO<sub>2</sub>分離でのエネルギーロスが少なく、従来のCO<sub>2</sub>分離技術に比べ非常に有利となり得る。

これまでのCL法の研究事例は、ガスタービン・スチームタービンを利用した発電目的、スチームを添加することによる水素製造目的に大別することができる。また、炭化水素源はメタンなどのガスに限らず、石炭やバイオマスといった固体燃料も利用することができる。CL法は目的に合わせた応用性が高く、多方面における利用の可能性に期待されている。通常燃焼によるコンバインドサイクル発電や水素改質による水素製造の研究の多くと効率的にはほとんど変わらないものが多いのが現状であるが、CL法はCO<sub>2</sub>分離コストが低減できる強みがあるため経済性評価において有利になるものと考えられる。しかしCL法を導入した様々な化学反応プロセスの熱力学的・実験的な多くの報告がなされているにとどまり、速度論的な知見から経済性評価まで検討している報告はない。

## 2. 研究目的・方針

本研究ではCL法を用いたエネルギー変換プロセスを社会に導入するに際し普及ポテンシャルと課題を提示することを目的とする。技術目標の設定や社会に導入した際のインパクトを算出するにあたり、本研究はその基本と

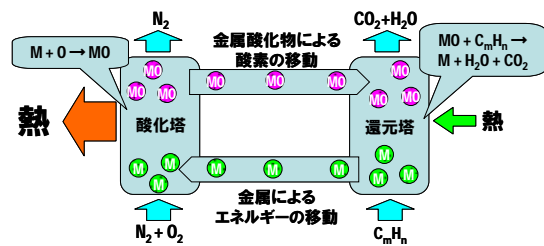


図1, ケミカルループ法概略図

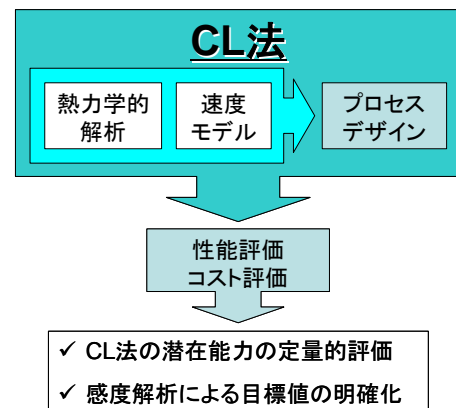


図2, 研究方針

なるアプローチである。

本研究は以下の構成となっている。

1. 熱力学的知見からの静的評価
2. 速度式を用いた動的評価(経済評価)
3. 上記結果を用いた感度解析

熱力学的評価と速度論的評価の二つの観点から原材料・製造プロセス・装置材料をリサーチし、既設プラントや既存技術との比較を行うことにより、CL 法エネルギーシステムの中から有用性が高いものを提案する。

### 3. 方法論

#### 3.1 エクセルギー解析

熱力学的・エクセルギー評価では、1)システム成立の可能性、2)システム成立時のエクセルギー損失量、3)原料および生成物の物質量の3つの知見を得ることが出来る。ここで、エクセルギーとは定常の環境状態を基準としたエネルギーの質を表す量であり、実際に抽出可能なエネルギーのことである。エクセルギーの観点から、エネルギーを有効に使うためには、エネルギー変換・利用の過程でエクセルギー損失が少なくなるように工夫し、廃熱の有効利用を図り、廃熱そのものを出さないようにすることが重要である。このことから、エクセルギー効率に注目しフロー解析を行うことは、システムを改善する示唆を得る上で重要である。エクセルギーを計算する際には下記の式を用いた。

$$E = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (1)$$

$$= \varepsilon_c + \varepsilon_T + \varepsilon_P + \varepsilon_M \quad (1)$$

$$\varepsilon_c = \sum n_i \varepsilon_i^0 \quad (2)$$

$$\varepsilon_T = \left( \sum n_i C_{p,i} \right) \{ T - T_0 - T_0 \ln(T/T_0) \} \quad (3)$$

$$\varepsilon_P = \left( \sum n_i \right) RT_0 \ln \left\{ \sum (p_i / p_0) \right\} \quad (4)$$

$$\varepsilon_M = RT_0 \sum \left\{ n_i \ln(n_i / \sum n_i) \right\} \quad (5)$$

$n_i$ ;モル  
 $i$ ;成分  
 $\varepsilon_i^0$ ;標準化学エクセルギー  
 $C_{p,i}$ ;平均熱容量  
 $p_i$ ;圧力  
 $T$ ;温度

#### 3.2 速度モデル

速度論的解析として、各反応の反応時間を算出した。

還元反応と酸化反応では未反応核モデル (SCM)、水素生成におけるスチームリフォーミング反応では Johnson - Mehl - Avrami - Kolmogorov model (JMAK)を適用した。これらから計算した反応時間は反応器スケールの算出に利用することができる。

今回は還元塔において  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe$  まで反応するものと仮定し検討を行った。

#### 3.3 装置コスト算出

反応器コスト算出手順は図 3 のようになる。右列の項目はパラ

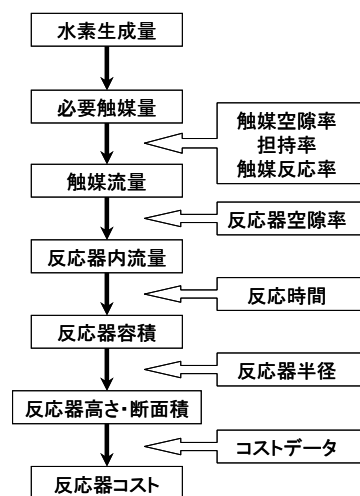


図 3, 装置コスト算出手順

メータとして入力する項である。ここでは水素生成量を基準として必要触媒量を定め、仮定したパラメータから計算している。

CLH プロセスのコスト算出には、反応器、断熱材、燃料量(CH<sub>4</sub>)、触媒量(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ポンプ、熱交換器の項目について検討している。これらのコストを計上し、プロセス全体のキャピタルコストとする。

#### 4. プロセスモデル

本研究では以下の3つのプロセスについて検討を行う。

- ケミカルループ燃焼法 (CLC)
- ケミカルループ水素製造法 (CLH)
- 水蒸気メタン改質 (SMR)

熱力学的性能を評価するためになるべく単純な構成としてプロセスを構築し、燃料は純粋なメタン、格子酸素媒体は酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とした。

#### 5. 結果と考察

##### 5.1 エクセルギー解析

化学プロセスは、化学反応が生じる反応器のほかに、分離精製装置や熱交換器など化学反応のない装置との複合プロセスである。そのプロセス内で発生するエクセルギー損失は個々の操作における損失の合計であるため、プロセス全体の構成を見直し、エクセルギー損失の少ないプロセス構成を検討するなどの対応を取るための指針となる。ここでは CLH と SMR のエクセルギー解析を行った。表1にそれぞれのエクセルギー解析結果を示す。

表 1, エクセルギー解析結果(左:CLH、右:SMR)

CLH	Exin	Exout	Ex損失	η	Percent
	(kJ/mol H <sub>2</sub> )				
還元塔	384	373	10.95	97.1%	6.3%
水素生成塔	359	350	9.55	97.3%	5.5%
酸化塔	203	199	4.26	97.9%	2.5%
熱交換器1	2813	2796	16.90	99.4%	9.8%
熱交換器2	2898	2814	83.76	97.1%	48.5%
熱交換器3	159	111	47.20	70.3%	27.3%
全体	6815	6642	172.63	97.5%	100.0%

SMR	Exin	Exout	Ex損失	η	Percent
	(kJ/mol H <sub>2</sub> )				
リフォーマー	503	439	63.99	87.3%	65.8%
シフター	363	361	2.01	99.4%	2.1%
コンプレッサー	302	301	0.66	99.8%	0.7%
熱交換器1	88	68	19.55	77.7%	20.1%
熱交換器2	392	392	0.25	99.9%	0.3%
熱交換器3	386	386	0.72	99.8%	0.7%
熱交換器4	248	246	1.93	99.2%	2.0%
水素精製	363	362	0.83	99.8%	0.9%
ポンプ	4	4	0.00	100.0%	0.0%
バルブ	119	112	7.31	93.9%	7.5%
全体	2769	2671	97.25	96.5%	100.0%

総合エクセルギー効率は、CLHで88.8%、SMRで65.47%となった。

比較的複雑な構成になっているSMRに対し、CLHモデルでは単純な構成を基本とした。熱交換器におけるエクセルギー損失の割合が大きいことから、プロセス構成の最適化といった面では熱交換器の構成が大きく関わってくる事が分かった。

##### 5.2 装置コスト算出および感度解析

図4から、装置コストが変化するファクターとして格子酸素利用率が大きく関わると考えられる。利用率が低下することで、循環粒子量を増やす必要があるため、必要触媒量も増加し、循環に必要なブローの電力が増加する

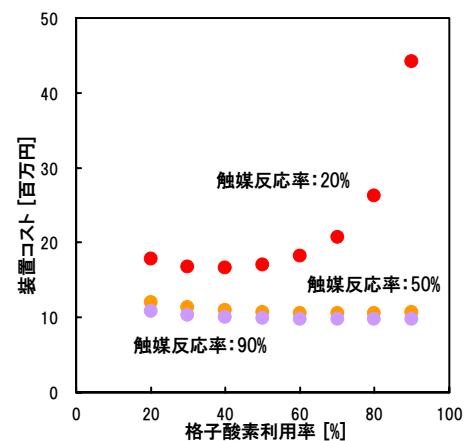


図 4 触媒反応率別装置コスト

ことでコスト増大の要因になると考えられる。以上より、利用率をパラメータとして装置コストがどのように変化するかを検討することとした。

CLH プロセスにおける装置コストを算出した。図 4 は触媒反応率ごとの装置コストを表わしたものである。これより、装置コストが最も安くなるのは触媒利用率=90%、格子酸素利用率=80%のときであると分かる。また、その時の装置コスト内訳は図 5 のようになり、原料であるメタンのコストが約 60%を占めており、装置コストが決まる大きなファクターであることが分かった。装置コストの総額は表 2 の結果となった。比較のための参考価格として、同規模(同量の H<sub>2</sub> 精製量)の SR の実用プロセスにおける水素製造装置コストが 150~186 百万円となっている報告がある(JHFC 2009)。今回の結果から、CLH プロセスがコスト面で優位になる可能性が示唆された。

CLC プロセスにおいて、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、NiO の材料ごとのコストを算出した。材料ごとの格子酸素利用率とコストの関係を表わしたものが図6であり、CuO が最も安価であると分かった。その理由として CuO の反応速度の速さが起因しており、格子酸素利用率 90%時の反応時間が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で 756 秒に対し、CuO は 7 秒と非常に早い。これによって繰り返し回数が増加し、触媒寿命を考えると交換回数も多く、触媒単価も CuO が最も高額であるが、反応速度の速さが大きなファクターとなったと考えられる。

## 6. 結言

CLH プロセスが自立運転可能な条件での装置コスト算出を行い、既存プロセスより安価な価格で構築できる可能性が示唆された。

また、これまでの熱力学的評価では、自立運転可能であることは立証できた。本研究で、速度モデルから算出した反応速度をパラメータとして行った解析より、コスト低減につながる運転条件の最適化が行えることが示唆された。

### 【参考文献】

- (1) エクセルギー工学 理論と実際 吉田邦夫編 共立出版
- (2) N. Hajjaji et al., Chemical Engineering and Processing, 49, 2010, 500-507
- (3) JHFC 水素ステーションデータ 2009 年

表 2, 項目別装置コスト価格

項目	コスト(円)
反応器	863,518
断熱材	154,832
ポンプ	423,038
熱交換器	2,049,930
発電	244,238
CH <sub>4</sub>	5,912,622
Fe触媒	80,375
総額	9,728,553

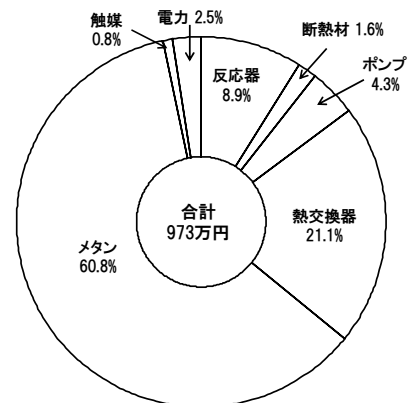


図 5 項目別装置コスト割合

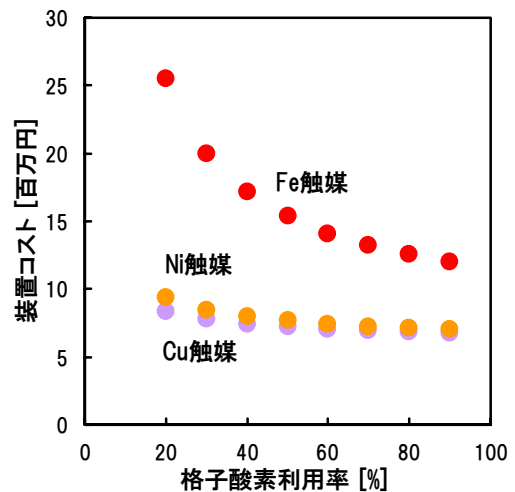


図 6, 材料別装置コスト