

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6597687号
(P6597687)

(45) 発行日 令和1年10月30日 (2019. 10. 30)

(24) 登録日 令和1年10月11日 (2019. 10. 11)

(51) Int. Cl.	F 1
H O 1 M 8/0606 (2016. 01)	H O 1 M 8/0606
C 2 5 B 15/08 (2006. 01)	C 2 5 B 15/08 3 O 2
H O 1 M 8/12 (2016. 01)	H O 1 M 8/12
C 2 5 B 1/04 (2006. 01)	C 2 5 B 1/04
C 2 5 B 1/00 (2006. 01)	C 2 5 B 1/00 Z
請求項の数 4 (全 24 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2017-55003 (P2017-55003)	(73) 特許権者	000003609
(22) 出願日	平成29年3月21日 (2017. 3. 21)		株式会社豊田中央研究所
(65) 公開番号	特開2018-156914 (P2018-156914A)		愛知県長久手市横道4 1 番地の1
(43) 公開日	平成30年10月4日 (2018. 10. 4)	(74) 代理人	100110227
審査請求日	平成30年7月13日 (2018. 7. 13)		弁理士 畠山 文夫
		(72) 発明者	若杉 知寿
			愛知県長久手市横道4 1 番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
		審査官	笹岡 友陽
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電力貯蔵システム、及び電力貯蔵・供給システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カソード流路に CO_2 及び H_2O を含む原料ガス (A_{in}) を供給し、前記 A_{in} から合成ガスを生成させ、前記合成ガスを含むオフガス (A_{out}) を排出するための固体酸化物型電解セル (SOEC) と、

前記 A_{out} から CO_2 を分離し、 CO_2 の全部又は一部が除去されたオフガス (B_{1out}) を排出すると同時に、前記 A_{out} から分離された CO_2 を含む分離ガス (C_{1out}) を前記カソード流路に戻すための第1 CO_2 分離器と、

CO_2 源から供給されるガス ($\text{B}_{2\text{in}}$) から CO_2 を分離し、前記 $\text{B}_{2\text{in}}$ から分離された CO_2 を含む分離ガス ($\text{C}_{2\text{out}}$) を前記カソード流路に供給するための第2 CO_2 分離器と、

前記 C_{1out} 及び前記 $\text{C}_{2\text{out}}$ に H_2O を添加し、前記 A_{in} を生成させるための蒸発器と、

前記 A_{out} 又は前記 B_{1out} から H_2O を分離し、 H_2O の全部又は一部が除去されたオフガス (D_{out}) を排出すると同時に、分離された H_2O を含む分離ガス (E_{out}) を前記カソード流路に戻すための H_2O 分離器と、

前記 B_{1out} 又は前記 D_{out} を用いて炭化水素を合成するための燃料製造器とを備えた電力貯蔵システム。

【請求項 2】

電解時に前記 SOEC の燃料利用率を 25% 以上 55% 以下に制御するための燃料利用率制御手段をさらに備えている請求項 1 に記載の電力貯蔵システム。

【請求項 3】

10

20

以下の構成を備えた電力貯蔵・供給システム。

(1) 前記電力貯蔵・供給システムは、

CO_2 及び H_2O の共電解を行う SOEC モードと、炭化水素を燃料に用いて発電を行う SOFC モードとを切り替え可能なリバーシブル SOC (R-SOC) と、

前記 R-SOC が前記 SOEC モードにある時に、 CO_2 及び H_2O から合成ガスを製造し、さらに前記合成ガスから前記炭化水素を合成し、得られた前記炭化水素を貯蔵する炭化水素製造手段と、

前記 R-SOC が前記 SOFC モードにある時に、貯蔵された前記炭化水素を前記 R-SOC に供給し、発電を行う発電手段と、

前記 R-SOC が前記 SOEC モードにある時に、前記合成ガスに含まれる未反応の CO_2 及び H_2O を回収し、前記 R-SOC に戻す原料循環手段と、

前記 R-SOC が前記 SOFC モードにある時に、前記 R-SOC のオフガスに含まれる未反応の前記炭化水素を回収し、前記 R-SOC に戻す燃料循環手段とを備えている。

(2) 前記炭化水素製造手段は、

前記 R-SOC のカソード流路に CO_2 及び H_2O を含む原料ガス (A_{in}) を供給し、前記 A_{in} から合成ガスを生成させ、前記合成ガスを含むオフガス (A_{out}) を排出する場合において、

前記 A_{out} から CO_2 を分離し、 CO_2 の全部又は一部が除去されたオフガス (B_{1out}) を排出すると同時に、前記 A_{out} から分離された CO_2 を含む分離ガス (C_{1out}) を前記カソード流路に戻すための第 1 CO_2 分離器と、

CO_2 源から供給されるガス (B_{2in}) から CO_2 を分離し、前記 B_{2in} から分離された CO_2 を含む分離ガス (C_{2out}) を前記カソード流路に供給するための第 2 CO_2 分離器と、

前記 C_{1out} 及び前記 C_{2out} に H_2O を添加し、前記 A_{in} を生成させるための蒸発器と、

前記 A_{out} 又は前記 B_{1out} から H_2O を分離し、 H_2O の全部又は一部が除去されたオフガス (D_{out}) を排出すると同時に、分離された H_2O を含む分離ガス (E_{out}) を前記カソード流路に戻すための H_2O 分離器と、

前記 B_{1out} 又は前記 D_{out} を用いて炭化水素を合成するための燃料製造器とを備えている。

【請求項 4】

電解反応及び／又は発電反応時に前記 R-SOC の燃料利用率を 25% 以上 55% 以下に制御する燃料利用率制御手段をさらに備えている請求項 3 に記載の電力貯蔵システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電力貯蔵システム、及び電力貯蔵・供給システムに関し、さらに詳しくは、固体酸化物型電解セルを用いて CO_2 と H_2O から合成ガスを製造し、合成ガスから炭化水素燃料を合成する電力貯蔵システム、及び炭化水素燃料の合成と炭化水素燃料を用いた発電をリバーシブルに行うことが可能な電力貯蔵・供給システムに関する。

【背景技術】

【0002】

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) は、電解質として酸化物イオン伝導体を用いた燃料電池である。SOFC のアノードに、 H_2 、 CO 、 CH_4 などの燃料ガスを供給し、カソードに O_2 を供給すると、電極反応が進行し、電力を取り出すことができる。電極反応により生成した CO_2 や H_2O は、SOFC 外に排出される。

一方、固体酸化物型電解セル (SOEC) は、SOFC と構造は同じであるが、SOFC とは逆の反応を起こさせるものである。すなわち、SOEC に CO_2 及び H_2O を供給し、電極間に電流を流すと、 CO や H_2 を生成させることができる。

【0003】

SOEC を用いると、 CO_2 と H_2O から合成ガス ($\text{CO} + \text{H}_2$) を製造することができ

10

20

30

40

50

る。また、得られた合成ガスを用いて、メタンなどの炭化水素を製造することができる。すなわち、SOECを用いると、電気エネルギーを化学エネルギーとして貯蔵することができる。そのため、SOECを用いた電力貯蔵システムに関し、従来から種々の提案がなされている。

【0004】

例えば、特許文献1には、

(a) 直射日光を熱エネルギーに変換し、

(b) 熱エネルギーを用いて合成ガス生成セルの温度を $500^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ に加熱し、 CO_2 と H_2O から合成ガスを生成させ、

(c) 合成ガス生成セルで得られた合成ガス流を触媒反応器に供給し、炭化水素燃料を生成する、

方法が開示されている。

【0005】

SOECを用いると、 CO_2 及び H_2O を燃料として合成ガス(CO 、 H_2)を生成させることができる。この時、燃料利用率 U_f を増加させると、電解反応により生成したガス(CO 、 H_2)の量が増大し、濃度分極が発生する。その結果、ネルンスト損失が拡大するため、必要電解電圧は増大し、電解効率は低下する。

【0006】

一方、燃料利用率 U_f を低下させると、電解電圧の増大を抑制できるが、合成ガス中の CO_2 、 H_2O 濃度が増大する。そのため、炭化水素合成反応の反応率が低下し、合成反応後のガスに含まれる炭化水素燃料の濃度も低下する。また、未反応の CO_2 や H_2O が熱エネルギーを持ったまま系外に排出されるので、熱効率が低い。熱効率を向上させるためには、捕集した CO_2 、 H_2O を有効に利用し、供給ガスを加熱するために必要な熱エネルギーを低減する必要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特表2016-511296号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、高い電解効率で炭化水素の合成が可能であり、かつ、炭化水素合成反応の反応率の低下や合成反応後のガスに含まれる炭化水素濃度の低下を抑制することが可能な電力貯蔵システムを提供することにある。

また、本発明が解決しようとする他の課題は、炭化水素の高効率な合成と、合成された炭化水素を用いた高効率な発電とをリバーシブルに行うことが可能な電力貯蔵・供給システムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するために本発明に係る電力貯蔵システムの1番目は、

カソード流路に CO_2 及び H_2O を含む原料ガス(A_{in})を供給し、前記 A_{in} から合成ガスを生成させ、前記合成ガスを含むオフガス(A_{out})を排出するための固体酸化物型電解セル(SOEC)と、

前記 A_{out} から CO_2 を分離し、 CO_2 の全部又は一部が除去されたオフガス(B_{1out})を排出すると同時に、前記 A_{out} から分離された CO_2 を含む分離ガス(C_{1out})を前記カソード流路に戻すための第1 CO_2 分離器と、

CO_2 源から供給されるガス(B_{2in})から CO_2 を分離し、前記 B_{2in} から分離された CO_2 を含む分離ガス(C_{2out})を前記カソード流路に供給するための第2 CO_2 分離器と、前記 C_{1out} 及び前記 C_{2out} に H_2O を添加し、前記 A_{in} を生成させるための蒸発器と、前記 B_{1out} を用いて炭化水素を合成するための燃料製造器と

を備えている。

【0010】

本発明に係る電力貯蔵システムの2番目は、

カソード流路に H_2O を含む原料ガス(A_{in})を供給し、前記 A_{in} から H_2 を生成させ、 H_2 を含むオフガス(A_{out})を排出するための固体酸化物型電解セル(SOEC)と、

CO_2 源から供給されるガス(B_{in})から CO_2 を分離し、分離された CO_2 を前記 A_{out} に添加し、 H_2 及び CO_2 を含むオフガス(C_{out})を排出するための CO_2 分離器と、

前記カソード流路に前記 A_{in} を供給するための蒸発器と、

前記 C_{out} を用いて水性逆シフト反応を行い、合成ガスを含むオフガス(G_{out})を排出するための水性逆シフト反応器(WGSR)と、

前記 G_{out} を用いて炭化水素を合成するための燃料製造器と、
を備えている。

10

【0011】

本発明に係る電力貯蔵・供給システムは、

CO_2 及び H_2O の共電解を行うSOECモードと、炭化水素を燃料に用いて発電を行うSOFCモードとを切り替え可能なリバーシブルSOC(R-SOC)と、

前記R-SOCが前記SOECモードにある時に、 CO_2 及び H_2O から合成ガスを製造し、さらに前記合成ガスから前記炭化水素を合成し、得られた前記炭化水素を貯蔵する炭化水素製造手段と、

前記R-SOCが前記SOFCモードにある時に、貯蔵された前記炭化水素を前記R-SOCに供給し、発電を行う発電手段と、

前記R-SOCが前記SOECモードにある時に、前記合成ガスに含まれる未反応の CO_2 及び H_2O を回収し、前記R-SOCに戻す原料循環手段と、

前記R-SOCが前記SOFCモードにある時に、前記R-SOCのオフガスに含まれる未反応の前記炭化水素を回収し、前記R-SOCに戻す燃料循環手段と
を備えている。

20

【発明の効果】

【0012】

SOECを用いて電解を行う場合において、SOECのオフガス(A_{out})から未反応の原料(CO_2 、 H_2O)を回収し、これを原料ガス(A_{in})に添加すると、炭化水素合成反応の収率低下や炭化水素濃度の低下を抑制することができる。これと同時に、SOECの燃料利用率を下げると、電解電圧の上昇を抑制することができ、電解効率も向上する。

30

R-SOCにおいてSOFCモードで運転する場合も同様であり、オフガス(A'_{out})に含まれる未反応の燃料を回収し、これを燃料ガス(A'_{in})に添加すると同時に、低燃料利用率で発電を行うと、発電効率を低下させることなく、実質的に燃料利用率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る電力貯蔵システムの模式図である。

【図2】本発明の第2の実施の形態に係る電力貯蔵システムの模式図である。

40

【図3】本発明の第3の実施の形態に係る電力貯蔵システムの模式図である。

【図4】本発明の第4の実施の形態に係る電力貯蔵システムの模式図である。

【図5】本発明に係る電力貯蔵・供給システムの模式図である。

【図6】図5に示すシステムのSOFCモードでのガスの流れの模式図である。

【図7】図5に示すシステムのSOECモードでのガスの流れの模式図である。

【0014】

【図8】図8(A)は、燃料利用率とSOEC効率又はエネルギーとの関係を示す図である。図8(B)は、燃料利用率と必要電解電圧との関係を示す図である。

【図9】図9(A)は、 CO_2 分離率と合成ガス流量との関係を示す図である。図9(B)は、 CO_2 分離率と製造ガス濃度との関係を示す図である。

50

【図10】図10(A)は、 H_2O/CO_2 比とSOEC効率又はエネルギーとの関係を示す図である。図10(B)は、 H_2O/CO_2 比と CO_2 分離後の合成ガス流量との関係を示す図である。

【図11】図11(A)は、 H_2O/CO_2 比と発熱量又は効率との関係を示す図である。図11(B)は、 H_2O/CO_2 比と製造ガスDry濃度との関係を示す図である。

【0015】

【図12】図12(A)は、 CH_4 の合成温度と発熱量又は効率との関係を示す図である。図12(B)は、 CH_4 の合成温度と製造ガスDry濃度との関係を示す図である。

【図13】図13(A)は、 H_2O/CO_2 比と発熱量又は効率との関係を示す図である。図13(B)は、 H_2O/CO_2 比と製造ガスDry濃度との関係を示す図である。

10

【図14】図14(A)は、SOFCモード(750℃、0.4A/cm²)での発電効率及びセル電圧を示す図である。図14(B)は、SOECモード(750℃、0.8A/cm²)での燃料製造効率及び CH_4 濃度を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。

[1. 電力貯蔵システム(1)]

[1.1. 構成]

図1に、本発明の第1の実施の形態に係る電力貯蔵システムの模式図を示す。図1において、電力貯蔵システム10aは、固体酸化物型電解セル(SOEC)12と、第1 CO_2 分離器(CO_2 循環手段)14と、第2 CO_2 分離器16と、蒸発器18と、燃料製造器20と、制御手段(図示せず)とを備えている。

20

【0017】

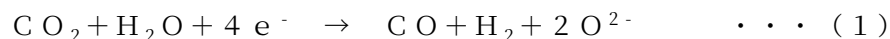
なお、以下の説明では、便宜的に、SOEC12のカソード流路を流れるガスを「A」と略記する。同様に、第1 CO_2 分離器14のフィード流路を流れるガスを「B₁」、パージ流路を流れるガスを「C₁」と略記する。また、第2 CO_2 分離器16のフィード流路を流れるガスを「B₂」、パージ流路を流れるガスを「C₂」と略記する。さらに、入口ガスと出口ガスを区別する時は、それぞれ、「A_{in}」又は「A_{out}」のように、添え字「in」又は「out」を付記する。

【0018】

30

[1.1.1. SOEC]

SOEC12は、カソード流路に CO_2 及び H_2O を含む原料ガス(A_{in})を供給し、A_{in}から合成ガスを生成させ、合成ガスを含むオフガス(A_{out})を排出するためのものである。SOEC12の電極間に電力を供給しながら、カソード流路にA_{in}を供給すると、カソードでは次の式(1)の反応が起こる。



但し、実際には、A_{in}に含まれるすべての原料が反応に消費されることはないので、A_{out}には、CO及び H_2 だけでなく、未反応の CO_2 及び H_2O が含まれる。特に、燃料利用率 U_f を低く設定した場合には、相対的に多量の CO_2 及び H_2O が残留する。

【0019】

40

[1.1.2. 第1 CO_2 分離器]

第1 CO_2 分離器14は、A_{out}から CO_2 を分離し、 CO_2 の全部又は一部が除去されたオフガス(B_{1out})を排出すると同時に、A_{out}から分離された CO_2 を含む分離ガス(C_{1out})をカソード流路に戻すためのものである。すなわち、第1 CO_2 分離器14は、

(a) 高濃度の合成ガスを燃料製造器20に供給する機能と、

(b) A_{out}に含まれる未反応の CO_2 を回収し、電解に再利用させる機能と

を備えている。第1 CO_2 分離器14の構造は、このような機能を奏するものである限りにおいて、特に限定されない。

【0020】

第1 CO_2 分離器14は、図1の右上図に記載されるように、分離膜を介してフィード

50

流路とパージ流路とが隣接して配置されているものでも良い（以下、「分離膜方式」ともいう）。フィード流路に CO_2 を含むガスが供給されると、 CO_2 のみが分離膜を通してパージ流路に排出される。

あるいは、第1 CO_2 分離器14は、図1の右下図に記載されるように、 CO_2 を可逆的に吸蔵・放出することが可能な CO_2 吸収剤が充填された2つの独立した流路を備えたものでも良い（以下、「バッチ切り替え式」ともいう）。フィード流路に CO_2 を含むガスを流すと、 CO_2 吸収剤により CO_2 が吸収される。一方、パージ流路にパージガスを流すと、 CO_2 吸収剤から CO_2 が放出される。所定時間経過後に、フィード流路とパージ流路を切り替えると、引き続き、 CO_2 の吸蔵・放出を行うことができる。

【0021】

10

図1に示す例において、第1 CO_2 分離器14は、第1フィード流路と、第1パージ流路とを備えている。第1フィード流路の入口はSOEC12のカソード流路の出口に接続され、第1フィード流路の出口は燃料製造器20の入口に接続されている。また、第1 CO_2 分離器14の第1パージ流路の入口は蒸発器18の出口に接続され、第1パージ流路の出口は第2 CO_2 分離器16の第2パージ流路の入口に接続されている。

【0022】

SOEC12のカソード流路から排出されるオフガス(A_{out})は、通常、 CO 、 H_2 、 CO_2 、及び H_2O を含む。この A_{out} を第1フィード流路に供給すると、 CO_2 が分離され、第1フィード流路の出口から CO 及び H_2 を主成分とするオフガス($B_{1\text{out}}$)が排出される。また、第1パージ流路の出口から CO_2 を主成分とする分離ガス($C_{1\text{out}}$)が排出される。

20

【0023】

[1. 1. 3. 第2 CO_2 分離器]

第2 CO_2 分離器16は、 CO_2 源から供給されるガス($B_{2\text{in}}$)から CO_2 を分離し、 $B_{2\text{in}}$ から分離された CO_2 を含む分離ガス($C_{2\text{out}}$)をカソード流路に供給するためのものである。すなわち、第2 CO_2 分離器は、合成ガスを生成するための主原料である CO_2 を供給するための機能を備えている。

第2 CO_2 分離器16の構造は、このような機能を奏するものである限りにおいて、特に限定されない。例えば、第2 CO_2 分離器16は、分離膜方式でも良く、あるいは、バッチ切り替え式でも良い。

30

【0024】

図1に示す例において、第2 CO_2 分離器16は、第2フィード流路と、第2パージ流路とを備えている。第2フィード流路の入口は、外部の CO_2 源（例えば、自動車、ボイラー等）に接続され、第2フィード流路の出口は、大気に開放されている。第2 CO_2 分離器16の第2パージ流路の入口は、第1 CO_2 分離器14の第1パージ流路の出口に接続され、第2パージ流路の出口は、SOEC12のカソード流路の入口に接続されている。

【0025】

なお、図1において、蒸発器18→第1 CO_2 分離器14→第2 CO_2 分離器16の順に直列に接続されているが、蒸発器18→第2 CO_2 分離器16→第1 CO_2 分離器14の順に直列に接続されていても良い。あるいは、蒸発器18の出口を2つに分岐させ、第1 CO_2 分離器14と第2 CO_2 分離器16を並列に接続しても良い。

40

【0026】

[1. 1. 4. 蒸発器]

蒸発器18は、第1 CO_2 分離器14の第1パージ流路からの分離ガス($C_{1\text{out}}$)、及び第2 CO_2 分離器16の第2パージ流路からの分離ガス($C_{2\text{out}}$)に H_2O を添加し、原料ガス(A_{in})を生成させるためのものである。すなわち、蒸発器18は、合成ガスを生成させるためのもう1つの主原料である H_2O の供給源である。

【0027】

図1に示す例において、蒸発器18の出口は、第1 CO_2 分離器14の第1パージ流路

50

の入口に接続されており、かつ、第1 CO₂分離器14及び第2 CO₂分離器16は直列に接続されている。そのため、蒸発器18で発生させたH₂Oを第1 CO₂分離器14及び第2 CO₂分離器16に供給すると、第2 パージ流路からH₂OとCO₂の混合ガス(C_{2out})が排出される。得られた混合ガス(C_{2out})は、原料ガス(A_{in})として、SOEC12のカソード流路に供給される。

【0028】

[1. 1. 5. 燃料製造器]

燃料製造器20は、第1 CO₂分離器の第1 フィード流路から排出されたオフガス(B_{1out})を原料として、炭化水素(例えば、メタン)を製造するためのものである。燃料製造器20の構造は、特に限定されるものではなく、公知の装置を用いることができる。

10

【0029】

[1. 1. 6. 制御手段]

電力貯蔵システム10aは、システムの動作を制御するための制御手段(図示せず)を備えている。図1に示す例において、制御手段は、SOEC12、第1 CO₂分離器14、第2 CO₂分離器16、蒸発器18、及び燃料製造器20の作動条件(例えば、温度、ガス流量など)を制御する。

【0030】

[1. 1. 7. 燃料利用率制御手段]

電力貯蔵システム10aは、電解時にSOEC12の燃料利用率U_fを25%以上55%以下に制御する燃料利用率制御手段をさらに備えていても良い。一般に、SOEC12の燃料利用率を低下させると、電解電圧は低下し電解効率も向上する。そのためには、燃料利用率U_fは、55%以下が好ましい。しかし、燃料利用率U_fが低くなると、系外に廃棄される未反応の原料や熱エネルギーが多くなり、燃料製造器20で製造される炭化水素の製造効率も低下する。

20

【0031】

これに対し、本実施の形態に係る電力貯蔵システム10aは、未反応のCO₂を回収・再利用する機能を兼ね備えた第1 CO₂分離器14を備えている。そのため、SOEC12内の燃料利用率U_fを低く設定した場合であっても、系外に廃棄される未反応の原料を低減することができる。すなわち、電解電圧を増加させることなく、実質的に燃料利用率を向上させることができる。

30

但し、SOEC12の燃料利用率U_fが低くなりすぎると、炭化水素の製造効率が低下する。また、循環ガス流量が増大し、循環ガス経路の圧力損失が増大する。従って、燃料利用率U_fは、好ましくは、25%以上、さらに好ましくは、35%以上である。

【0032】

燃料利用率U_fを低く設定する方法としては、例えば、

(a) 特定の作動条件下において目的とするU_fが得られるように、SOEC12のカソード流路の長さを短くする方法、

(b) 目的とするU_fが得られるように、制御手段を用いて、各部を流れるガスの流量や濃度、各部の作動温度などを制御する方法、

などがある。

40

【0033】

[1. 2. 作用]

排気ガス等のCO₂を多く含む混合ガス(B_{2in})を第2 CO₂分離器16の第2 フィード流路に流すと、B_{2in}中のCO₂が第2 パージ流路に排出され、残りのガスは、低濃度のCO₂を含むオフガス(B_{2out})として第2 フィード流路から大気に放出される。

これと同時に、蒸発器18を作動させ、水蒸気を第2 CO₂分離器16の第2 パージ流路に供給すると、SOEC共電解に必要な混合ガス(H₂O+CO₂)が生成する。得られた混合ガス(C_{2out})は、原料ガス(A_{in})としてSOEC12のカソード流路に供給される。

【0034】

50

カソード流路に A_{in} が供給されると、電解反応により CO 及び H_2 が生成し、 CO 、 H_2 、並びに、未反応の CO_2 及び H_2O を含むオフガス(A_{out})が排出される。排出された A_{out} は、第1 CO_2 分離器14の第1フィード流路を通過する間に CO_2 が分離され、より高い濃度の H_2+CO 混合ガスとなる。また、第1パージ流路に排出された CO_2 は、蒸発器18から供給される H_2O と混合され、SOEC共電解に必要な混合ガス(H_2O+CO_2)となる。得られた混合ガス(C_{1out})は、原料ガス(A_{in})としてSOEC12のカソード流路に戻され、共電解に再利用される。

【0035】

第1 CO_2 分離器14の第1フィード流路から放出される CO_2 を H_2O でパージすることにより、高濃度の H_2O+CO_2 混合ガス(C_{1out})を生成させることができる。そのため、濃度分極により発生する抵抗が小さくなり、必要電解電圧を抑制することができる。また、これにより少ない電力量で効率良く合成ガスを生成させること、及び炭化水素を製造することが可能となる。

また、SOEC12では、 H_2O+CO_2 混合ガスと電力から、共電解により高濃度の合成ガス($CO+H_2$)が生成する。さらに、燃料製造器20では、合成ガスが触媒反応により高濃度の炭化水素に変換される。

【0036】

さらに、 CO_2 循環手段を備えているため、SOEC12で利用されなかった CO_2 を再利用することができる。そのため、SOEC12をより低い燃料利用率の条件に設定することができる。また、電解用 CO_2 を再利用することで、熱エネルギーの有効利用(排気ガスの熱エネルギー有効利用)が可能となる。また、共電解反応の生成ガス成分(H_2 、 CO)増大による濃度分極の上昇を抑制し、より低い電解電圧にて合成ガスの生成が可能となる。

【0037】

[2. 電力貯蔵システム(2)]

[2.1. 構成]

図2に、本発明の第2の実施の形態に係る電力貯蔵システムの模式図を示す。図2において、電力貯蔵システム10bは、固体酸化物型電解セル(SOEC)12と、第1 CO_2 分離器(CO_2 循環手段)14と、第2 CO_2 分離器16と、蒸発器18と、燃料製造器20と、 H_2O 分離器(H_2O 循環手段)22と、制御手段(図示せず)とを備えている。

なお、以下の説明においては、便宜上、 H_2O 分離器22のフィード流路を流れるガスを「D」、パージ流路を流れるガスを「E」と略記する。

【0038】

本実施の形態において、第1 CO_2 分離器14と燃料製造器20との間に、 H_2O 分離器22が設置されている。この点が第1の実施の形態とは異なる。なお、 H_2O 分離器22は、図2に示す位置に代えて、SOEC12と第1 CO_2 分離器14の間に設置されていても良い。すなわち、 H_2O の分離は、 CO_2 の分離の後に行っても良く、あるいは、 CO_2 の分離前に行っても良い。

【0039】

H_2O 分離器22は、第1 CO_2 分離器14の第1フィード流路からのオフガス(B_{1out}) (又は、SOEC12のカソード流路からのオフガス(A_{out}))から H_2O を分離し、 H_2O の全部又は一部が除去されたオフガス(D_{out})を排出すると同時に、分離された H_2O を含む分離ガス(E_{out})をカソード流路に戻すためのものである。

H_2O 分離器22の構造は、このような機能を奏するものである限りにおいて、特に限定されない。例えば、 H_2O 分離器16は、分離膜方式(図2の右上図参照)でも良く、あるいは、バッチ切り替え式(図2の右下図参照)でも良い。

【0040】

図2に示す例において、 H_2O 分離器22は、第3フィード流路と第3パージ流路とを備えている。第3フィード流路の入口は、第1 CO_2 分離器14の第1フィード流路の出口に接続され、第3フィード流路の出口は、燃料製造器20の入口に接続されている。ま

た、H₂O分離器22の第3パージ流路の出口は、蒸発器18の出口に接続されている。

電力貯蔵システム10bに関するその他の点については、第1の実施の形態と同様であるので、説明を省略する。

【0041】

[2.2. 作用]

SOEC12のカソード流路から排出されたオフガス(A_{out})は、まず、第1CO₂分離器14でCO₂が除かれ、次いで、H₂O分離器22でH₂Oが除かれる。その結果、H₂O分離器22の第3フィード流路の出口から、高濃度のCO+H₂を含むオフガス(D_{out})が排出される。また、このようなD_{out}が燃料製造器20に供給されるため、より燃料成分の濃度が高い燃料製造が可能となる。

10

また、H₂O分離器22の第3パージ流路と蒸発器18の出口が接続されているので、回収されたH₂Oの再利用が可能となる。これにより、蒸発器18でH₂Oを新たに発生させるために必要な熱エネルギーを低減することができ、より高い効率で燃料製造が可能となる。

【0042】

[3. 電力貯蔵システム(3)]

[3.1. 構成]

図3に、本発明の第3の実施の形態に係る電力貯蔵システムの模式図を示す。図3において、電力貯蔵システム10cは、固体酸化物型電解セル(SOEC)12と、CO₂分離器16と、蒸発器18と、水性逆シフト反応器(WGSR)24と、燃料製造器20と、制御手段(図示せず)とを備えている。

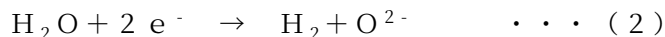
20

なお、以下の説明では、便宜上、WGSR24を流れるガスを「G」と略記する。

【0043】

[3.1.1. SOEC]

SOEC12は、カソード流路にH₂Oを含む原料ガス(A_{in})を供給し、A_{in}からH₂を生成させ、H₂を含むオフガス(A_{out})を排出するためのものである。SOEC12の電極間に電力を供給しながら、カソード流路にA_{in}を供給すると、カソードでは次の式(2)の反応が起こる。



但し、実際には、A_{in}に含まれるすべての原料が反応に消費されることはないので、A_{out}には、H₂だけでなく、未反応のH₂Oが含まれる。特に、燃料利用率U_fを低く設定した場合には、相対的に多量のH₂Oが残留する。

30

【0044】

[3.1.2. CO₂分離器]

CO₂分離器16は、CO₂源から供給されるガス(B_{in})からCO₂を分離し、分離されたCO₂をA_{out}に添加し、H₂及びCO₂を含むオフガス(C_{out})を排出するためのものである。すなわち、CO₂分離器16は、合成ガスを生成するための主原料であるCO₂の供給源である。CO₂分離器16の構造は、このような機能を奏する限りにおいて、特に限定されない。

40

【0045】

図3に示す例において、CO₂分離器16は、フィード流路とパージ流路とを備えている。フィード流路の入口は、外部のCO₂源(例えば、自動車、ボイラー等)に接続され、フィード流路の出口は、大気に開放されている。パージ流路の入口は、SOEC12のカソード流路の出口に接続され、パージ流路の出口は、WGSR24の入口に接続されている。

【0046】

[3.1.3. 蒸発器]

蒸発器18は、H₂Oを含む原料ガス(A_{in})を発生させ、これをSOEC12のカソード流路に供給するためのものである。蒸発器18の出口は、SOEC12のカソード流路の入口に接続されている。蒸発器18の構造は、このような機能を奏するものである限

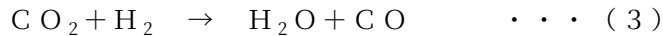
50

りにおいて、特に限定されない。

【0047】

[3. 1. 4. WGS R]

水性逆シフト反応器 (WGS R) 24 は、第1 CO₂分離器 16 からのオフガス (C_{out}) を用いて水性逆シフト反応を行い、合成ガスを含むオフガス (G_{out}) を排出するためのものである。水性逆シフト反応は、次の式 (3) で表される。



但し、実際には、過剰の H₂ を含む C_{out} を反応させるので、G_{out} には、H₂、CO、及び H₂O が含まれる。

【0048】

図3に示す例において、WGS R 24 の入口は、CO₂分離器 16 のパージ流路の出口に接続され、WGS R 24 の出口は、燃料製造器 20 の入口に接続されている。WGS R 24 の構造は、特に限定されるものではなく、公知の装置を用いることができる。

【0049】

[3. 1. 5. 燃料製造器]

燃料製造器 20 は、WGS R 24 から排出されたオフガス (G_{out}) を原料として、炭化水素 (例えば、メタン) を製造するためのものである。燃料製造器 20 の構造は、特に限定されるものではなく、公知の装置を用いることができる。

【0050】

[3. 1. 6. 制御手段]

電力貯蔵システム 10c は、システムの動作を制御するための制御手段 (図示せず) を備えている。図3に示す例において、制御手段は、SOEC 12、CO₂分離器 16、蒸発器 18、WGS R 24、及び燃料製造器 20 の作動条件 (例えば、温度、ガス流量など) を制御する。

【0051】

[3. 1. 7. 燃料利用率制御手段]

電力貯蔵システム 10c は、電解時に SOEC 12 の燃料利用率 U_f を 25% 以上 55% 以下に制御する燃料利用率制御手段をさらに備えていても良い。燃料利用率制御手段の詳細については、第1の実施の形態と同様であるので、説明を省略する。

【0052】

[3. 2. 作用]

SOEC 12 では、蒸発器 18 で発生した H₂O を原料として、水蒸気電解により H₂ を含むガス (A_{out}) を生成する。A_{out} は、CO₂分離器 16 のパージ流路に供給され、フィード流路から供給される CO₂ と混合される。その結果、CO₂分離器 16 のパージ流路から、H₂ 及び CO₂ を含む混合ガス (C_{out}) が排出される。

C_{out} は、さらに WGS R 24 に供給され、そこで C_{out} に含まれる H₂ の一部が水性逆シフト反応により消費される。その結果、H₂O を含む合成ガス (CO + H₂) が生成する。生成した混合ガス (G_{out}) は、WGS R 24 から燃料製造器 20 に送られ、炭化水素の合成に消費される。

【0053】

[4. 電力貯蔵システム (4)]

[4. 1. 構成]

図4に、本発明の第4の実施の形態に係る電力貯蔵システムの模式図を示す。図4において、電力貯蔵システム 10d は、固体酸化物型電解セル (SOEC) 12 と、CO₂分離器 16 と、蒸発器 18 と、水性逆シフト反応器 (WGS R) 24 と、第1 H₂O 分離器 (H₂O 循環手段) 22 と、第2 H₂O 分離器 (H₂O 循環手段) 26 と、燃料製造器 20 と、制御手段 (図示せず) とを備えている。

【0054】

本実施の形態において、CO₂分離器 16 と WGS R 24 との間に、第1 H₂O 分離器 22 が設置されている。また、WGS R 24 と燃料製造器 20 との間に第2 H₂O 分離器 2

10

20

30

40

50

6が設置されている。この点が第3の実施の形態とは異なる。

なお、図4に示す例では、第1 H₂O分離器22と第2 H₂O分離器26の双方を備えているが、いずれか一方のみを備えていても良い。また、第1 H₂O分離器22は、SOEC12とCO₂分離器16の間に設置されていても良い。

【0055】

第1 H₂O分離器22は、CO₂分離器16からのオフガス(C_{out}) (又は、SOEC12からのオフガス(A_{out})) からH₂Oを分離し、H₂Oの全部又は一部が除去されたオフガス(D_{1out})を排出すると同時に、分離されたH₂Oを含む分離ガス(E_{1out})をカソード流路に戻すためのものである。

第2 H₂O分離器26は、WGS R24からのオフガス(G_{out}) からH₂Oを分離し、H₂Oの全部又は一部が除去されたオフガス(D_{2out})を排出すると同時に、分離されたH₂Oを含む分離ガス(E_{2out})をカソード流路に戻すためのものである。

【0056】

図4に示す例において、第1 H₂O分離器22の第3フィード流路の入口は、CO₂分離器16のパージ流路の出口に接続され、第3フィード流路の出口は、WGS R24の入口に接続されている。また、第1 H₂O分離器22の第3パージ流路の出口は、蒸発器18の出口に接続されている。

第2 H₂O分離器26の第4フィード流路の入口は、WGS R24の出口に接続され、第4フィード流路の出口は、燃料製造器20の入口に接続されている。また、第2 H₂O分離器26の第4パージ流路の出口は、第1 H₂O分離器22の第3パージ流路の入口に接続されている。

電流貯蔵システム10dに関するその他の点については、第3の実施の形態と同様であるので、説明を省略する。

【0057】

[4. 2. 作用]

SOEC12において水蒸気電解によりH₂を発生させ、さらにCO₂分離器16によりCO₂を供給すると、H₂、CO₂、及びH₂Oを含む混合ガス(C_{out})が得られる。さらに、C_{out}を第1 H₂O分離器22に供給すると、H₂Oが除去され、より高濃度のH₂+CO₂混合ガスが得られる。その結果、WGS R24における水性逆シフト反応の反応速度を高めることができる。また、これによって、WGS R24の反応器体格及び使用する触媒量を減らすことが可能となる。

【0058】

また、WGS R24の出口に第2 H₂O分離器26を接続することにより、WGS R24のオフガス(G_{out}) からH₂Oを除去することができる。その結果、より高濃度の合成ガスを生成させること、及び、より濃度の高い燃料製造が可能となる。

さらに、第1 H₂O分離器22及び第2 H₂O分離器26のパージ流路は、いずれも蒸発器18の出口に接続されている。そのため、E_{1out}及びE_{2out}に含まれる高温の水蒸気の再利用が可能となる。また、これにより、蒸発器18で新たな水蒸気を発生させるために必要な熱エネルギーが抑制され、より高い効率で燃料製造が可能となる。

【0059】

[5. 電力貯蔵・供給システム]

本発明に係る電力貯蔵・供給システムは、

CO₂及びH₂Oの共電解を行うSOECモードと、炭化水素を燃料に用いて発電を行うSOFCモードとを切り替え可能なリバーシブルSOC(R-SOC)と、

前記R-SOCが前記SOECモードにある時に、CO₂及びH₂Oから合成ガスを製造し、さらに前記合成ガスから前記炭化水素を合成し、得られた前記炭化水素を貯蔵する炭化水素製造手段と、

前記R-SOCが前記SOFCモードにある時に、貯蔵された前記炭化水素を前記R-SOCに供給し、発電を行う発電手段と、

前記R-SOCが前記SOECモードにある時に、前記合成ガスに含まれる未反応のC

10

20

30

40

50

O_2 及び H_2O を回収し、前記R-SOCに戻す原料循環手段と、

前記R-SOCが前記SOF Cモードにある時に、前記R-SOCのオフガスに含まれる未反応の前記炭化水素を回収し、前記R-SOCに戻す燃料循環手段とを備えている。

【0060】

[5. 1. 構成]

図5に、本発明に係る電力貯蔵・供給システムの模式図を示す。図5において、電力貯蔵・供給システム10eは、リバーシブルSOC(R-SOC)12bと、第1 CO_2 分離器14と、第2 CO_2 分離器16と、蒸発器18と、燃料製造器20と、 H_2O 分離器22と、制御手段(図示せず)と、貯蔵タンク28と、第1調圧器30と、第2調圧器32と、エジェクタ34とを備えている。すなわち、図5に示す電力貯蔵・供給システム10eは、図2に示す電力貯蔵システム10bに対して、貯蔵タンク28、第1調圧器30、第2調圧器32、及びエジェクタ34が追加されたものからなる。

【0061】

[5. 1. 1. R-SOC]

リバーシブルSOC(R-SOC)12bは、

(a) カソード流路に供給された CO_2 及び H_2O を含む原料ガス(A_{in})から合成ガスを生成させ、合成ガスを含むオフガス(A_{out})を排出するSOECモードと、

(b) アノード流路に供給された炭化水素を含む燃料ガス(A'_{in})を用いて発電を行い、 CO_2 及び H_2O を含むオフガス(A'_{out})を排出するSOF Cモードとを切り替え可能なものからなる。

すなわち、R-SOC12bは、使用方法が異なるだけで、その構造は図2に示すSOEC12と同一である。

【0062】

[5. 1. 2. 第1 CO_2 分離器]

第1 CO_2 分離器14は、SOECモード時には、燃料製造器20に供給される合成ガスの純度を上げるために用いられ、「炭化水素製造手段」の一部を構成する。また、 A_{out} から CO_2 を回収する「原料循環手段」の一部を構成する。

一方、第1 CO_2 分離器14は、SOF Cモード時には、 A'_{out} から CO_2 を分離することにより、 A'_{out} から未反応の炭化水素を回収する「燃料循環手段」の一部を構成する。SOF Cモード時には、分離した CO_2 はそのまま外界に廃棄される。そのため、第1 CO_2 分離器14の第1パージ流路と第2 CO_2 分離器16の第2パージ流路とを繋ぐ配管には、 CO_2 を外界に放出するための三方バルブV3が設けられている。

第1 CO_2 分離器14に関するその他の点については、第2の実施の形態と同様であるので、説明を省略する。

【0063】

[5. 1. 3. 第2 CO_2 分離器]

第2 CO_2 分離器16は、SOECモード時には、主原料である CO_2 を供給するために用いられ、「炭化水素製造手段」の一部を構成する。また、第2 CO_2 分離器16そのものには、 CO_2 を回収する機能はないが、第1 CO_2 分離器14の第1パージ流路と直列に接続されているため、「原料循環手段」の一部も構成している。

一方、第2 CO_2 分離器16は、SOF Cモード時には使用されない。そのため、第2 CO_2 分離器16とR-SOC12bのアノード流路(SOF Cモード時)との間には、第2 CO_2 分離器16をシステムから一時的に切り離すための三方バルブV1が設けられている。

第2 CO_2 分離器16に関するその他の点については、第2の実施の形態と同様であるので、説明を省略する。

【0064】

[5. 1. 4. 蒸発器]

蒸発器18は、SOECモード時に、第1 CO_2 分離器14の第1パージ流路からの分

離ガス (C_{1out})、及び第2 CO_2 分離器 16 の第2 パージ流路からの分離ガス (C_{2out}) に H_2O を添加し、原料ガス (A_{in}) を生成させるためのものである。蒸発器 18 は、S O F C モード時には、使用されない。

蒸発器 18 に関するその他の点については、第2 の実施の形態と同様であるので、説明を省略する。

【0065】

[5. 1. 5. H_2O 分離器]

H_2O 分離器 22 は、S O E C モード時には、燃料製造器 20 に供給される合成ガスの純度を上げるために用いられ、「炭化水素製造手段」の一部を構成する。また、 A_{out} から H_2O を回収する「原料循環手段」の一部を構成する。

10

一方、 H_2O 分離器 22 は、S O F C モード時には、 A'_{out} から H_2O を分離することにより、 A'_{out} から未反応の炭化水素を回収する「燃料循環手段」の一部を構成する。回収された炭化水素は、R - S O C 12 b に戻される。そのため、 H_2O 分離器 22 と燃料製造器 20 の間には、三方弁 V 2 が設けられている。また、三方弁 V 2 の残りの出口は、エジェクタ 34 の吸引側に接続されている。

H_2O 分離器 22 に関するその他の点については、第2 の実施の形態と同様であるので、説明を省略する。

【0066】

[5. 1. 6. 燃料製造器]

燃料製造器 20 は、S O E C モード時に「炭化水素製造手段」の一部を構成する。製造された炭化水素は、貯蔵タンク 28 に貯蔵される。燃料製造器 20 に関するその他の点については、第2 の実施の形態と同様であるので、説明を省略する。

20

【0067】

[5. 1. 7. 第1調圧器、第2調圧器]

図5に示す例において、燃料製造器 20 の出口と貯蔵タンク 28 の入口との間には、第1調圧器 30 が設けられている。貯蔵タンク 28 の出口は、エジェクタ 34 の駆動側に接続されている。また、エジェクタ 34 と貯蔵タンク 28 との間には、開閉バルブ V 4 及び第2調圧器 32 が設けられている。さらに、エジェクタ 34 の出口は、三方弁 V 1 を介して R - S O C 12 b のカソード流路 (S O E C モード時) に接続されている。

【0068】

30

第1調圧器 30 及び第2調圧器 32 は、炭化水素を貯蔵・放出する際に、炭化水素の圧力を増減するためのものである。例えば、R - S O C 12 b の内部圧力が高圧であり、貯蔵タンク 28 の内部圧力が低圧である場合、第1調圧器 30 としてエキスパンダ (減圧器) を用い、第2調圧器 32 としてコンプレッサ (昇圧器) を用いるのが好ましい。これにより、S O E C モード時にシステム内で製造された高圧ガスを低圧で貯蔵できる。また、S O F C モード時には、所定の圧力に昇圧した状態で使用することができる。

逆に、R - S O C 12 b の内部圧力が低圧であり、貯蔵タンク 28 の内部圧力が高圧である場合、第1調圧器 30 としてコンプレッサを用い、第2調圧器 32 としてエキスパンダを用いるのが好ましい。

【0069】

40

[5. 1. 8. エジェクタ]

エジェクタ 34 は、貯蔵タンク 28 に貯蔵された炭化水素を R - S O C のアノード (S O F C モード時) に供給するためのものである。また、エジェクタ 34 は、 A'_{out} から回収された未反応の炭化水素を R - S O C 12 b に供給するためにも用いられる。貯蔵タンク 28 の出口をエジェクタ 34 の駆動側に接続し、 H_2O 分離器 22 のフィード流路の出口をエジェクタ 34 の吸引側に接続する。この状態で、貯蔵タンク 28 から供給される炭化水素を駆動側のノズルから高圧で噴出させると、ノズル周囲の負圧により H_2O 分離器 22 のオフガス (D_{out}) が吸引される。

【0070】

[5. 1. 9. 制御手段]

50

電力貯蔵・供給システム10eは、システムの動作を制御するための制御手段（図示せず）を備えている。図5に示す例において、制御手段は、R-SOC12b、第1CO₂分離器14、第2CO₂分離器16、蒸発器18、燃料製造器20、第1調圧器30、第2調圧器32、バルブV1～V4の作動条件（例えば、温度、ガス流量など）を制御する。

【0071】

[5.1.10. 燃料利用率制御手段]

電力貯蔵・供給システム10eは、電解反応及び／又は発電反応時に前記R-SOCの燃料利用率を25%以上55%以下に制御する燃料利用率制御手段をさらに備えていても良い。燃料利用率制御手段の詳細については、第2の実施の形態と同様であるので説明を省略する。

10

【0072】

[5.2. 作用]

[5.2.1. SOFCモード]

図6に、電力貯蔵・供給システム10eシステムのSOFCモードでのガスの流れの模式図を示す。三方弁V1により、エジェクタ34と、R-SOC12bのアノード流路（SOECモード時）の入口とを接続する。三方弁V2により、H₂O分離器22のフィード流路の出口とエジェクタ34の吸引側とを接続する。三方弁V3により、第1CO₂分離器14のパージ流路の出口と排気側とを接続する。この状態でバルブV4を開き、貯蔵タンク28とエジェクタ34の駆動側とを接続すると、R-SOC12bのアノードに炭

20

化水素が供給される。これと同時に、カソード側に酸素を供給すると、R-SOC12bから電力を取り出すことができる。

【0073】

R-SOC12bのオフガス（A'_{out}）は、第1CO₂分離器14及びH₂O分離器22に送られ、それぞれ、CO₂及びH₂Oが除去される。この時、H₂O分離器22で分離されたH₂Oは、第1CO₂分離器14のパージ流路に送られ、CO₂のパージに利用される。パージされたCO₂は、H₂Oと共にV3から外界に排出される。一方、CO₂及びH₂Oが除去された後のオフガス（D_{out}）には、未反応の炭化水素が含まれる。この未反応の炭化水素は、三方弁V2を介してエジェクタ34の吸引側から吸引される。これにより、アノードオフガス（A'_{out}）中の反応生成ガス成分（CO₂、H₂O）を除去し、循環ガス

30

中の濃度を制御することで、濃度分極による発電ロスを軽減することが可能となる。

【0074】

[5.2.2. SOECモード]

図7に、電力貯蔵・供給システムのSOECモードでのガスの流れの模式図を示す。三方弁V1により、第2CO₂分離器16の第2パージ流路の出口とR-SOC12bのカソード流路（SOECモード時）の入口とを接続する。三方弁V2により、H₂O分離器22のフィード流路の出口と燃料製造器20の入口を接続する。三方弁V3により、第1CO₂分離器14の第1パージ流路の出口と第2CO₂分離器16の第2パージ流路の入口とを接続する。さらに、バルブV4を閉じる。

【0075】

この状態で、排気ガス等のCO₂を多く含む混合ガスを第2CO₂分離器16の第2フィード流路に流すと、排気ガスからCO₂が分離され、低CO₂濃度の排気ガスとして大気中に放出される。同時に、蒸発器18から供給される水蒸気を第2CO₂分離器16の第2パージ流路に流すと、SOEC共電解に必要な混合ガス（CO₂+H₂O）を生成させることができる。

40

また、第1CO₂分離器14の第1フィード流路にA_{out}を流すと、R-SOC12bで利用されなかったCO₂が分離され、第1パージ流路から排出される。同時に、蒸発器18で水蒸気を発生させ、第1CO₂分離器14の第1パージ流路に流すと、SOEC共電解に必要な混合ガス（CO₂+H₂O）を生成させることができる。

【0076】

50

第1CO₂分離器14及び第2CO₂分離器16から放出されるCO₂を水蒸気でパージすることにより、高濃度のH₂O+CO₂混合ガスを生成させることができる。また、これによって必要電解電圧の上昇を抑制することができ、より少ない電力量で効率良く炭化水素を製造することが可能となる。また、R-SOC12bで得られた高濃度の合成ガスを燃料製造器20に供給すると、触媒反応により高濃度の炭化水素に変換される。

さらに、要求電力／供給（余剰）電力、貯蔵タンク28の貯蔵量に応じて、SOFCモード／SOECモードを切り替えることにより、炭化水素による電力貯蔵が可能となる。

【実施例】

【0077】

（実施例1）

[1. 試験方法]

図1及び図2に示す電力貯蔵システム10a又は10bについて、システム効率をシミュレーションにより求めた。SOFCのアノード、カソード、及び電解質膜の材料には、それぞれ、Ni-YSZ、LaSrMnO₃、及びYSZを選択した。また、各材料の厚み及び抵抗率については、表1に記載の値を用いた。

【0078】

【表1】

	材料	厚み [mm]	抵抗率 [Ω/mm]
アノード	Ni-YSZ	δ_{an}	$\rho_{an}=0.00298\exp(-1392/T)$
カソード	LaSrMnO ₃	δ_{ca}	$\rho_{ca}=0.008114\exp(600/T)$
電解質膜	YSZ	δ_{el}	$\rho_{el}=0.00294\exp(10350/T)$

【0079】

SOFCの発電電圧V及び発電電力Wは、それぞれ、以下の式（1）及び式（2）から求めた。また、SOECの電解電圧V及び必要電力Wは、それぞれ、以下の式（3）及び式（4）から求めた。

$$\text{発電電圧 } V = V_{th} - V_{act} - V_{ohn} \quad \dots (1)$$

$$\text{発電電力 } W = V \cdot J_e \quad \dots (2)$$

$$\text{電解電圧 } V = V_{th} + V_{act} + V_{ohn} \quad \dots (3)$$

$$\text{必要電力 } W = V \cdot J_e \quad \dots (4)$$

【0080】

式（1）及び式（3）中、 V_{th} は、濃度分極による必要電解電圧の増大（Nernst式）を表す。 V_{act} は、活性化分極による必要電解電圧の増大を表す。 V_{ohn} は、抵抗分極による必要電解電圧の増大（参考文献1）を表す。 V_{th} 、 V_{act} 、及び V_{ohn} は、それぞれ、以下の式（5）～式（7）で表される。また、式（2）、式（4）中、 J_e は、電流密度である。

[参考文献1] Jack Winnick et al., J.Electrochem.Soc, Vol.142(11)1995

【0081】

10

20

30

40

【数 1】

$$V_{th} = E_0(T) \pm \frac{RT}{4F} \ln \left[\frac{P_{an, H_2O} \cdot P_{an, CO_2}}{P_{an, H_2} \cdot P_{an, CO} \cdot P_{ca, O_2}} \right] \quad \dots \quad (5)$$

- : SOFC 燃料、 + : SOEC 燃料

$$\text{標準起電力: } E_0(T) = -\frac{1}{4F} (\Delta G_{H_2}(T) + \Delta G_{CO}(T))$$

10

$$V_{act} = \left[V_a \cdot \frac{\ln(J_c/J_0)}{\ln(1 + J_c/J_0)} \right] \cdot \ln(1 + J_e/J_0) \quad \dots \quad (6)$$

$$V_a = 0.074 \times (T/1273)$$

$$J_0 = 10^{(-7520/T+4.51)}$$

$$J_c = 0.4$$

$$J_e : \text{電流密度 [A/cm}^2\text{]}$$

20

$$V_{ohm} = J_e \cdot (\rho_{an} \cdot \delta_{an} + \rho_{ca} \cdot \delta_{ca} + \rho_{el} \cdot \delta_{el}) \quad \dots \quad (7)$$

【0082】

[2. 結果]

[2. 1. 作動条件の設定]

SOEC 電解において、作動温度が低くなるほど、必要電解電圧は大きくなり、発電効率は低下する傾向を示す。同様に、ある作動温度において、電流密度が大きくなるほど、必要電解電圧は大きくなり、発電効率は低下する傾向を示す。さらに、ある作動条件下において、発熱損失と吸熱 ($T \Delta S$) がほぼ等しくなる条件 (サーモニュートラルとなる条件) がある。サーモニュートラル条件下で作動させると、システムの小型化や高効率化、あるいは耐久性の向上等が可能となる。以下では、主にサーモニュートラルとなる条件下 (作動温度: 750℃、電流密度: 0.8 A/cm²) で各種の検討を行った。

30

【0083】

[2. 2. 燃料利用率の低減]

電解電圧及び電解効率に及ぼす燃料利用率の影響を検討した。図8(A)に、燃料利用率とSOEC効率又はエネルギーとの関係を示す。また、図8(B)に、燃料利用率と必要電解電圧との関係を示す。図8より、以下のことが分かる。

(a) 燃料利用率 U_f を 0.95 から 0.55 に低下させると、電解効率は 91.2% から 94.7% に向上 (+3.5%) した。また、電解電圧は 1.4 V から 1.34 V に低下 (-0.06 V) した。さらに、濃度分極による電圧上昇 (ネルンスト) は 0.07 V から 0.01 V に抑制された。

40

(b) カソードガス循環と低燃料利用率での電解とを組み合わせることにより、必要電解電圧の低減が可能である。

【0084】

[2. 3. 製造ガス中の CH₄ 濃度]

SOEC 12 から排出されるオフガス (A_{out}) は、合成ガス ($CO + H_2$) を主成分とするが、未反応の CO_2 及び H_2O を含んでいる。この A_{out} を第1 CO_2 分離器 14 に供給すると、 A_{out} から CO_2 を分離することができる。この時、第1 CO_2 分離器 14 の作動条件を最適化すると、 A_{out} から分離される CO_2 の割合 (CO_2 分離率) を任意に制御す

50

ることができる。CO₂分離率の異なる合成ガスを燃料製造器20に供給した時の、製造ガス中のCH₄濃度を検討した。

【0085】

図9(A)に、CO₂分離率と合成ガス流量との関係を示す。図9(B)に、CO₂分離率と製造ガス濃度との関係を示す。図9より、以下のことがわかる。

(a) CO₂分離率が大きくなるほど、合成ガス中のCO₂量は減少し、製造ガス中のCH₄濃度は増大した。例えば、CO₂分離率が0.4である場合、製造ガス中のCH₄濃度は66.5Dry%であった。一方、CO₂分離率が1.0である場合、製造ガス中のCH₄濃度は95.5Dry%に向上した。

(b) CO₂ガス分離及びカソードオフガス循環は、製造ガス中のCH₄の高濃度化に有効である。

(c) 可燃成分(CH₄+H₂)の濃度向上は、R-SOCシステムにおける可燃性ガスの貯蔵容積の低減に有効である。

【0086】

[2.4. H₂O/CO₂比の影響]

電解効率に及ぼすH₂O/CO₂比の影響を検討した。図10(A)に、H₂O/CO₂比とSOEC効率又はエネルギーとの関係を示す。図10(B)に、H₂O/CO₂比とCO₂分離後の合成ガス流量との関係を示す。図10より、以下のことがわかる。

(a) SOEC12への供給ガス(A_{in})中のH₂O/CO₂比が大きくなるほど、CO流量は減少し、H₂流量は増加した。また、SOEC効率は低下した。これは、合成ガス中の標準状態における発熱量がCO:283kJ/mol>H₂:242kJ/molであるためである。

(b) 50kW製造ガス出力のための要求電力は、H₂O/CO₂=1で最大値を示す。

【0087】

図11(A)に、H₂O/CO₂比と発熱量又は効率との関係を示す。図11(B)に、H₂O/CO₂比と製造ガスDry濃度との関係を示す。図11より、以下のことが分かる。

(a) H₂O/CO₂比により、製造ガス中のCO、CO₂、又はH₂の発生量が変化する2つの境界(H₂O/CO₂=1、3)が存在した。

(b) H₂O/CO₂比=1.0の時、CO₂の濃度は最大となり、CH₄濃度は49.7Dry%であった。一方、H₂O/CO₂比=3.0の時、CO₂の濃度は最小となり、CH₄濃度は最大(95.5Dry%)となり、H₂濃度は4.5Dry%となった。

(c) H₂O/CO₂比が3.0を超えると、CH₄濃度は単調に減少し、H₂濃度は単調に増加した。可燃性ガスの貯蔵容積を低減するためには、H₂としてよりもCH₄として貯蔵するのが好ましい。そのためには、H₂O/CO₂比は、3~8が好ましく、さらに好ましくは、3~4である。

【0088】

[2.5. CH₄合成温度の影響]

図12(A)に、CH₄の合成温度と発熱量又は効率との関係を示す。図12(B)に、CH₄の合成温度と製造ガスDry濃度との関係を示す。図12より、以下のことが分かる。

(a) 合成温度が高くなるほど、H₂濃度及びCO濃度が増大し、CH₄濃度が低下した。これは、合成温度が高くなるほど、メタン分解反応、あるいは逆シフト反応が進行しやすくなるためである。

(b) CH₄濃度を95%以上とするためには、合成温度は100℃以上200℃以下が好ましい。

【0089】

(実施例2)

[1. 試験方法]

図3及び図4に示す電力貯蔵システム10c、10dについて、システム効率をシミュ

10

20

30

40

50

レーションにより求めた。シミュレーション方法は、実施例 1 と同一とした。

【0090】

[2. 結果]

WGSR24を用いた電力貯蔵システムにおいて、 H_2O/CO_2 比の影響を検討した。図13(A)に、 H_2O/CO_2 比と発熱量又は効率との関係を示す。図13(B)に、 H_2O/CO_2 比と製造ガスDry濃度との関係を示す。図13より、以下のことが分かる。

(a) WGSR24を用いた電力貯蔵システム10c、10dにおいて、 A_{in} 中の H_2O/CO_2 比により、製造ガス中の CO_2 、 H_2 の発生量が増加する1つの境界($H_2O/CO_2 = 4$)が存在した。

(b) H_2O/CO_2 比 = 4.0 の時、 CO_2 濃度は最小となり、 CH_4 濃度は最大(96.4 Dry%)となり、 H_2 濃度は3.6 Dry%となった。

(c) H_2O/CO_2 比が4を超えると、 CH_4 濃度は単調に減少し、 H_2 濃度は単調に増加した。可燃性ガスの貯蔵容積を低減するためには、 H_2 としてよりも CH_4 として貯蔵するのが好ましい。そのためには、 H_2O/CO_2 比は、4~8が好ましく、さらに好ましくは、4~6である。

【0091】

(実施例3)

[1. 試験方法]

図5に示す電力貯蔵・供給システム10eについて、システム効率をシミュレーションにより求めた。シミュレーション方法は、実施例1と同一とした。

【0092】

[2. 結果]

図14(A)に、SOFCモード(750℃、0.4 A/cm²)での発電効率及びセル電圧を示す。図14(B)に、SOECモード(750℃、0.8 A/cm²)での燃料製造効率及び CH_4 濃度を示す。なお、表2に、図14(A)の「従来」、「AGR(アノードオフガス循環)」、「ガス分離」、及び「低 U_f 運転」の詳細な運転条件を示す。また、表3に、図14(B)の「従来」、「CGR(カソードオフガス循環)」、及び「低 U_f 運転」の詳細な運転条件を示す。

【0093】

【表2】

	従来	AGR	ガス分離	低 U_f 運転
循環率	0	90%	100%	
CO_2 分離率	0		100%	
循環S/C比	2	2.3	2	
燃料利用率	0.75		0.95	0.55

【0094】

【表3】

	従来	CGR	低 U_f 運転
H_2O 、 CO_2 分離率	0	100%	
燃料利用率	0.75	0.95	0.55

【0095】

図14より、以下のことが分かる。

(a) SOFCモードで運転する場合において、ガス循環及びCO₂分離のいずれも行わず、かつ燃料利用率U_fも相対的に高い場合（従来）、セル電圧が高くなり、かつ発電効率も低い。一方、アノードオフガス循環（AGR）の循環率を向上させ、あるいは、CO₂分離率を向上させると、セル電圧は低く維持されたまま、発電効率が向上した。特に、循環率100%、CO₂分離率100%、燃料利用率0.55の条件下では、セル電圧＝0.77V、発電効率＝74.9%を達成できた。

【0096】

(b) SOECモードで運転する場合において、H₂OやCO₂の分離を行わず、かつ、燃料利用率U_fも相対的に高い場合（従来）、燃料製造効率（＝SOEC効率×CH₄合成効率）は低く、CH₄濃度も低かった。一方、カソードオフガス循環（CGR）を行うと、燃料製造効率は向上し、CH₄濃度も向上した。さらに、カソードオフガス循環に加えて低燃料利用率で運転すると、CH₄濃度は95.5%まで向上し、かつ、燃料製造効率は86.1%に達した。

【0097】

以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

【産業上の利用可能性】

【0098】

本発明に係る電力貯蔵システム及び電力貯蔵・供給システムは、再生可能エネルギー（太陽光、風力等）の余剰電力貯蔵・利用システム、分散形電源などに用いることができる。

【符号の説明】

【0099】

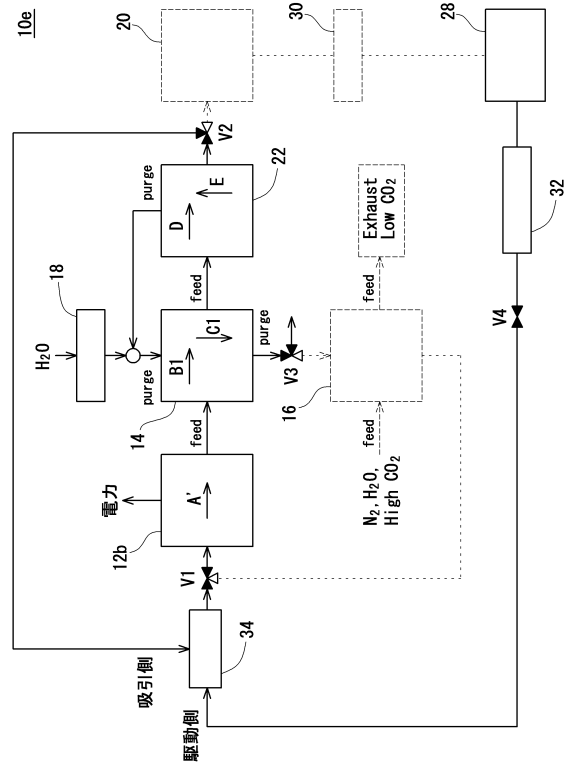
- 10a 電力貯蔵システム
- 12 固体酸化物型電解セル（SOEC）
- 14 第1CO₂分離器
- 16 第2CO₂分離器
- 18 蒸発器
- 20 燃料製造器

10

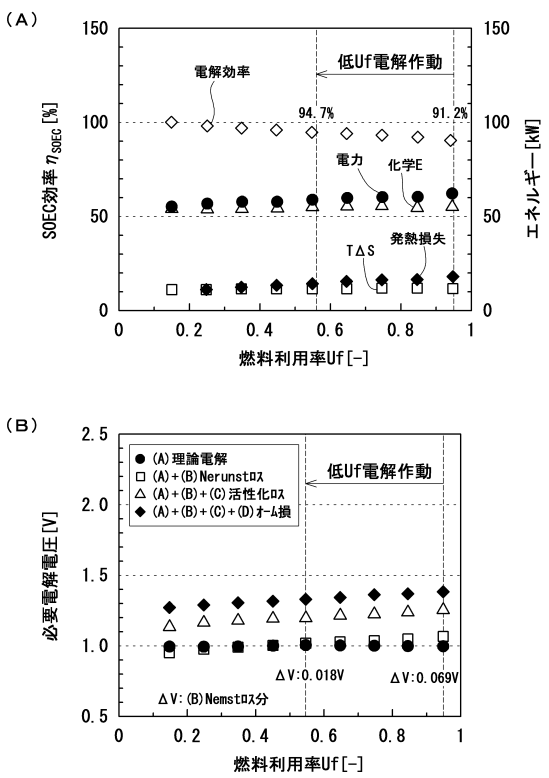
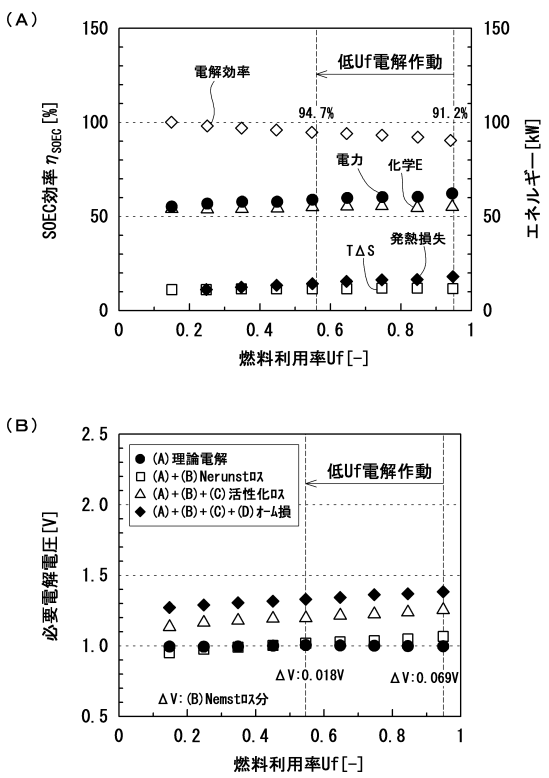
20

30

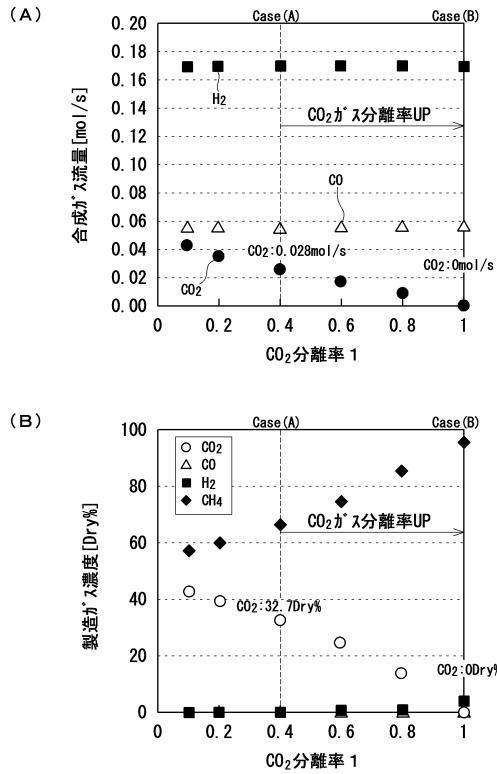
【图 6】



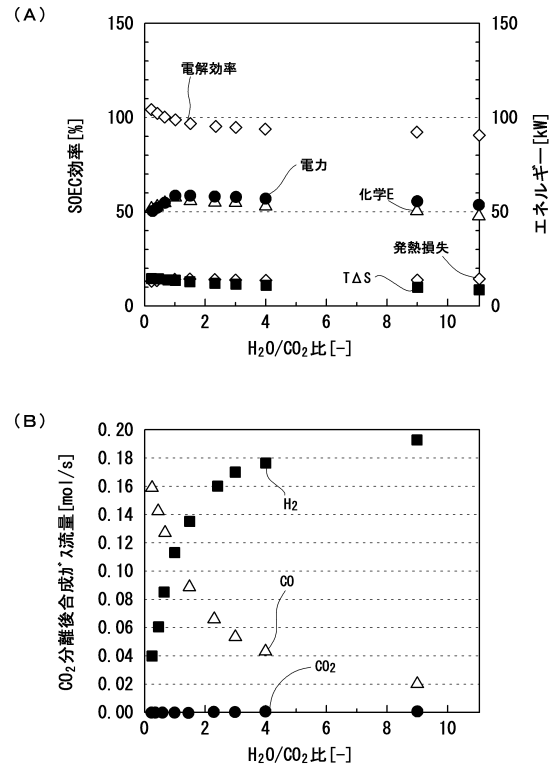
【图 8】



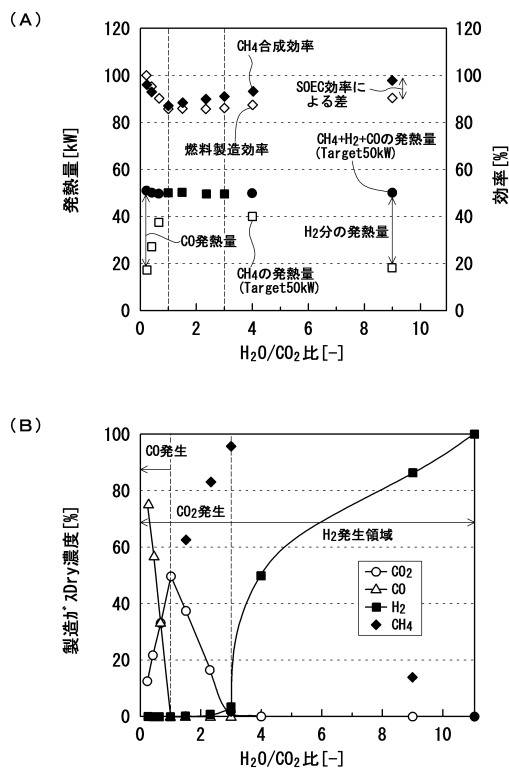
【図 9】



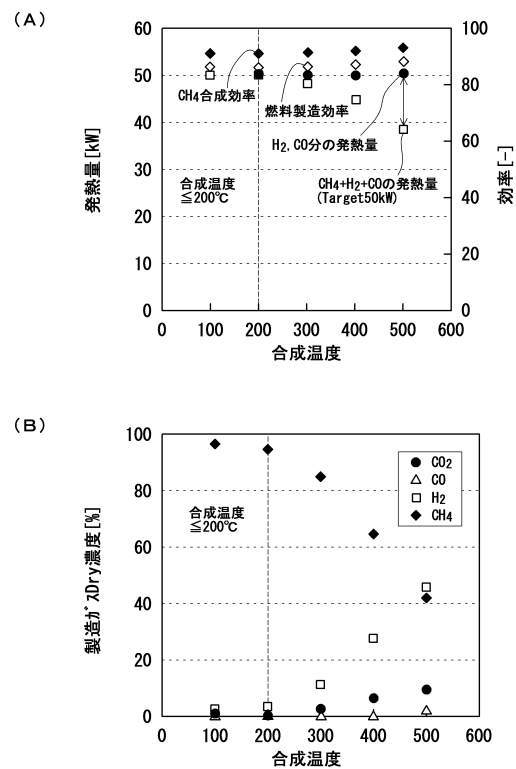
【図 10】



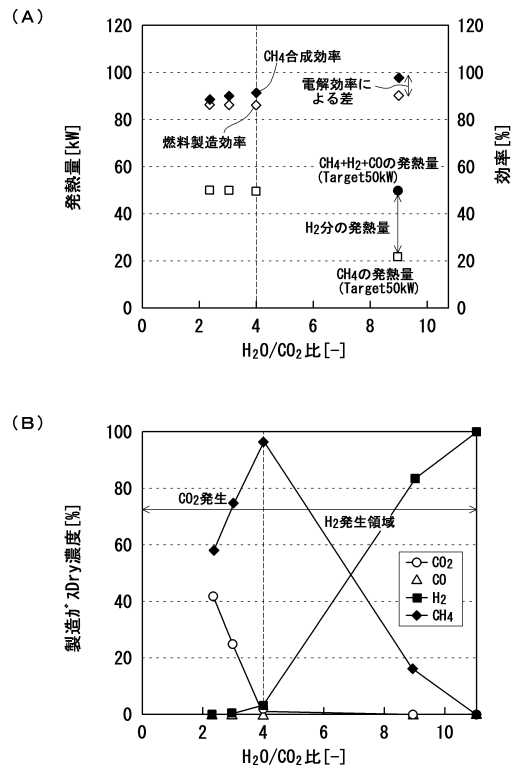
【図 11】



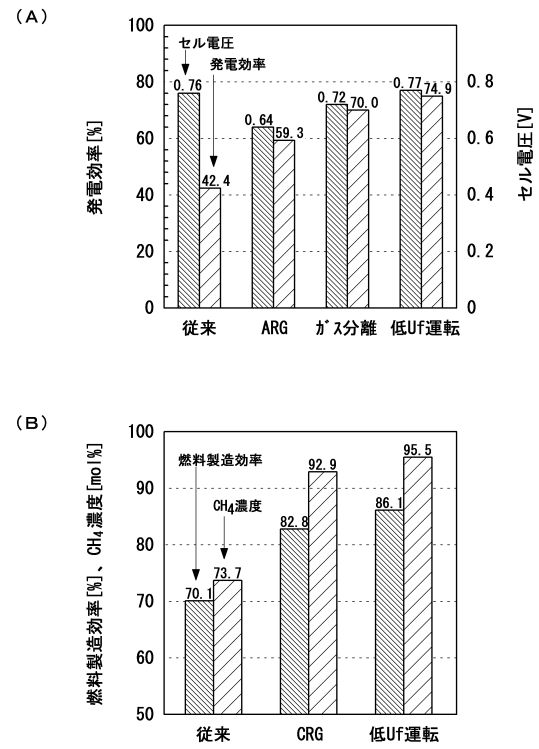
【図 12】



【図 13】



【図 14】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 8/04 (2016.01) H 0 1 M 8/04 J

(56)参考文献 特表 2 0 1 6 - 5 1 1 2 9 6 (J P, A)
特表 2 0 1 5 - 5 1 3 6 1 5 (J P, A)
特開 2 0 0 2 - 0 6 0 7 6 2 (J P, A)
特開 2 0 1 4 - 1 5 2 2 1 9 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
H 0 1 M 8 / 0 0 - 8 / 2 4 9 5
C 2 5 B 1 / 0 0
C 2 5 B 1 / 0 4
C 2 5 B 1 5 / 0 8