

# 再生可能エネルギー利用社会に向けた SOEC 形メタノール製造システムの検討

## Consideration of Methanol Production System Using Solid Oxide Electrolysis Cells Toward Renewable Energy Society

高寺 亮伍<sup>\*1</sup>, 川中 涼介<sup>\*1</sup>, 李 坤朋<sup>\*1</sup>, 荒木 拓人<sup>\*1</sup>, 森 昌史<sup>\*2</sup>

Ryogo Takatera<sup>\*1</sup>, Ryosuke Kawanaka<sup>\*1</sup>, Kunpeng Li<sup>\*1</sup>, Takuto Araki<sup>\*1</sup>, Masashi Mori<sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup>国立大学法人横浜国立大学

Yokohama National University

<sup>\*2</sup>一般財団法人電力中央研究所

Central Research Institute of Electric Power Industry

**概要:** 水蒸気と二酸化炭素を同時に電解（共電解）できる固体酸化物形電解槽（SOEC）を用いた2つのメタノール製造システムを検討し、それらのエネルギー効率を高位発熱量基準（HHV）で計算した。システム1ではメタノール蒸気や水素、一酸化炭素の未反応ガスを圧縮機入口へ再循環させ、システム2ではこれらのガスを圧縮機出口に再循環させた。ガス再循環率80%の基準条件において、全生成ガスが持つエネルギーから求めた全体エネルギー効率はシステム1、2でそれぞれ81.9%、83.5%、メタノールが持つエネルギーから求めたメタノールエネルギー効率はそれぞれ39.1%、52.3%であり、システム2の方が優位であることが示された。水と二酸化炭素の供給量がそれぞれ4 mol/s、1 mol/sの場合、システム2では、メタノール水溶液製造量は3.05 ton/day、メタノール純度は72.5%であった。また、ガス再循環率を95%まで高くすれば、最大メタノールエネルギー効率56.6%が得られることが分かった。また、蒸留で純度99.8%のメタノール水溶液に精製する際に必要な熱量は、貯蔵された水素と一酸化炭素の副生ガスから十分に確保できる結果となった。

**Abstract:** The methanol production systems with Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC), System 1 and System 2, were designed and their efficiencies were calculated using High Heating Value (HHV). In System 1, the unreacted gas such as uncondensed methanol, hydrogen, and carbon monoxide was recirculated to the compressor inlet. On the other hand, this mixed gas was recirculated to the compressor outlet in System 2. In the calculation results under the standard condition of 80% gas recirculation, the system energy efficiency was calculated to be 81.9% for System 1 and 83.5% for System 2. Furthermore, the methanol energy efficiency was 39.1% for System 1 and 52.3% for System 2, hence the efficiencies of System 2 were higher than those of System 1. In System 2, when the supplied flow rates are 4 mol/s for H<sub>2</sub> and 1 mol/s for CO<sub>2</sub>, the methanol production rate and the concentration of the methanol product were calculated to be 3.05 ton/day and 72.5%, respectively. In addition, the maximum methanol energy efficiency at the recirculation rate of 95% was calculated to be 56.6%. The byproduct gases of H<sub>2</sub> and CO provide sufficient heat to purify methanol aqueous solution to 99.8% purity.

**Key Words:** Methanol production, Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs), Co-electrolysis, Renewable energy, Power to Gas

## 1. はじめに

近年、地球環境問題を背景に二酸化炭素を排出しない再生可能エネルギーが注目され、太陽光発電や風力発電などの発電システムの導入が進んでいる。再生可能エネルギーは天候や季節に左右され、発電量は大きく変動することが

想定される。既存の送配電システムでは、この時間変動は考慮されておらず、再生可能エネルギーの大量流入時には電力安定供給への影響が懸念されている<sup>1)</sup>。そこで、需要量を超える電力を電解に用い、水素などの化学エネルギーに変換するパワーガス技術が注目されている。

大量の再生可能エネルギーを社会に取り入れていくため

には、既存インフラの利用に加えて、電力貯蔵・輸送等を含めたサプライチェーンを踏まえ、パワーツーガス技術を検討する必要がある。水素は標準状態では気体であり、そのエネルギー密度は520 Wh/Lである。水素を高密度・高効率で貯蔵・輸送するため液化が検討されているが、その液化には自身が持つ燃焼熱の約1/3を必要とし<sup>2)</sup>、加えて、侵入熱による気化ガス（ボイルオフガス）の問題もある。そのため、水素と比較し、貯蔵・運搬が容易かつ効率的なメタノールが注目されている。

メタノールは常温常圧で液体であり、体積当たりのエネルギー密度が4817 Wh/Lと気体水素に対して9倍ほど高い<sup>3)</sup>。また、有機溶剤や化学工業の原料など多くの用途があり、特に樹脂成形品とすることで、二酸化炭素の固定化も期待できる。

メタノールの合成には原料として水素と一酸化炭素（二酸化炭素）が必要になる。固体酸化物形電解セル（SOEC: Solid Oxide Electrolysis Cell）は水蒸気だけでなく二酸化炭素も同時に電解（共電解）することができ<sup>4)~7)</sup>、高いエネルギー変換効率で水素と一酸化炭素の混合ガスが得られる可能性がある。SOECによる水蒸気電解を利用したメタノール合成は、既に幾つかの論文が報告されている。Aliら<sup>8)</sup>は電解水素とバイオマスガス化を組み込んだメタノール製造システムを検討している。またAndikaら<sup>9)</sup>は共電解によるメタノール製造に関する商業化を評価している。さらにZhangら<sup>10)</sup>は共電解を用いたメタノール製造システムについて最大効率における熱力学的および経済的分析を行っている。メタノール合成反応の転化率は一般に低く、メタノール濃度を高めるためには、システム内における原料ガス中の再循環が有効である。しかしながら、共電解を利用したSOECによるメタノール製造システムのエネルギー効率に対するガス再循環率やシステム構成などの検討は十分に行われていない。そこで本研究では、SOECによる共電解を利用したメタノール製造システムにおいて、ガス再循環率やシステム構成がエネルギー効率に与える影響を検討した。

## 2. システムおよび計算方法

本研究では、図1に示すような共電解を用いたSOEC形メタノール製造システムを検討した。主なシステムの構成要素はSOEC形共電解槽、熱交換器、水蒸気発生器、圧縮器、ドレン、メタノール生成器、チラーである。さらに、メタノールの生成器の転化率は一般に高くないため、本研究では未反応ガスの再循環を考慮し、再循環経路の相違でシステム1、2の2種類のシステムを検討した。

システム1と2の相違点については、システム1ではメタノール蒸気と水蒸気を凝縮後貯蔵し、残りのガスを圧縮機入口に再循環させた。一方、システム2では、1)メタノール蒸気と水蒸気を凝縮後、残りのガスを圧縮機入口ではなく圧縮機出口の配管に再循環させた点、2)再循環ガスを加熱する加熱器を追加した点でシステム1とは異なっている。システム1と比較し、システム2ではメタノール蒸気と未反応ガスを再加圧する動力を削減できる利点がある。

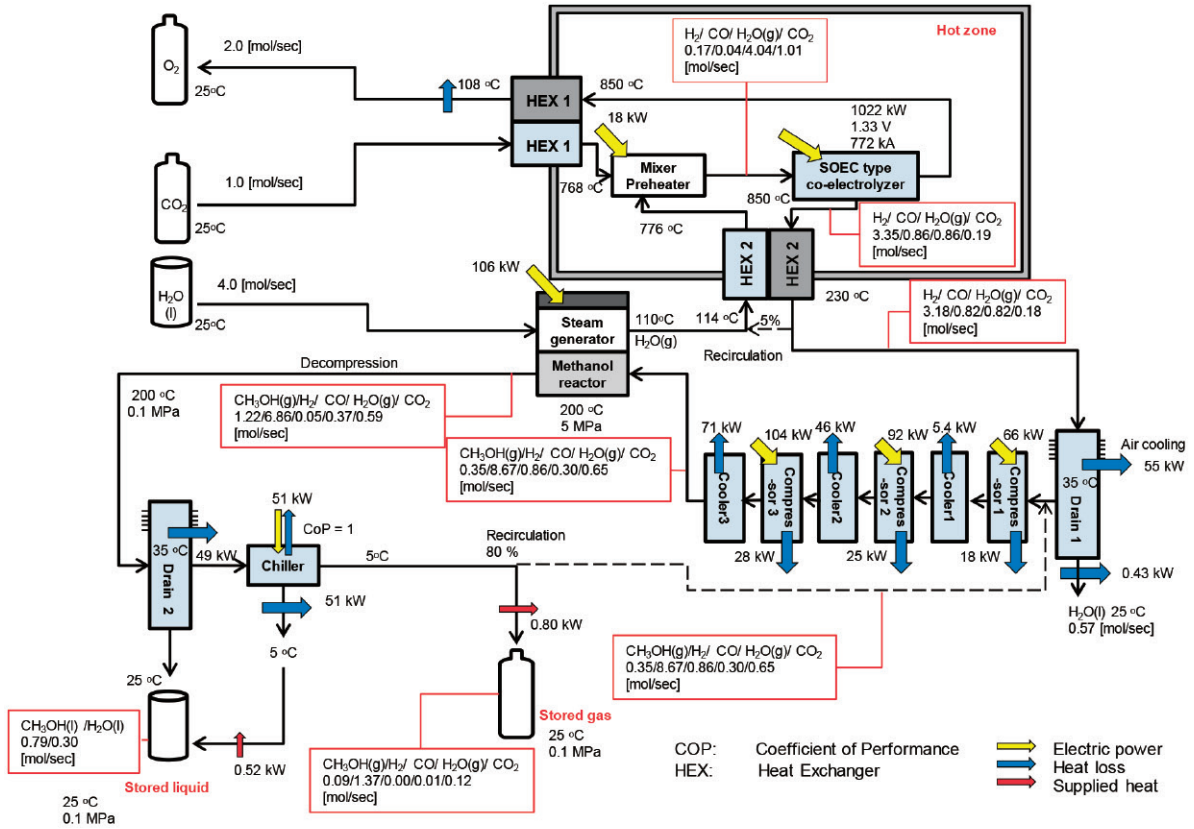
温度やガス流量等の基準条件を表1に示す。本研究では、比較的大きな製造スケールを想定しているが、システム外部への熱損失は十分に小さいとした。供給ガスである水蒸気と二酸化炭素の割合は共電解を行う際、電解セルに炭素析出の危険性が少ないS/C ( $H_2O/CO_2$ ) = 4とした<sup>11)</sup>。また、前報と効率を比較するために、水蒸気と二酸化炭素の供給量をそれぞれ4 mol/s、1 mol/sとした<sup>7)</sup>。

### 2.1 SOEC形共電解槽

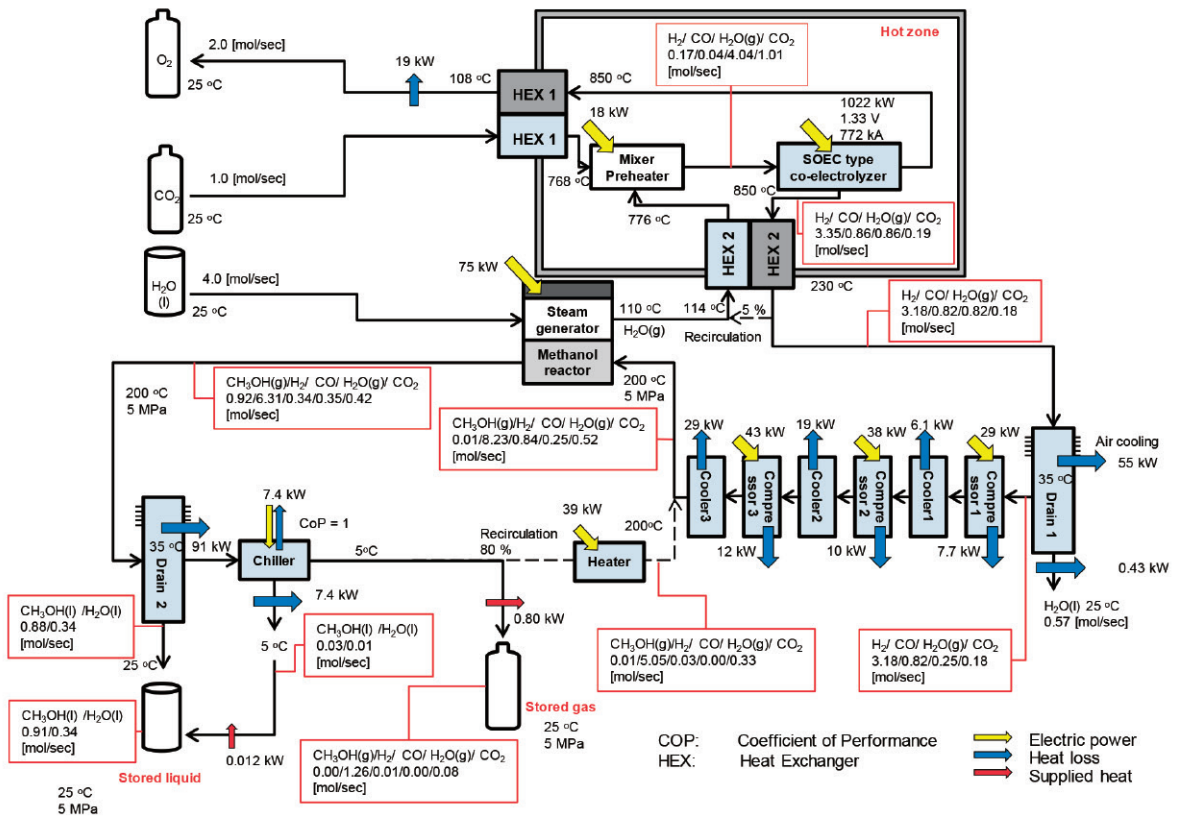
SOEC形共電解槽における電解反応は、水蒸気と二酸化炭素の電解反応である式(1)、式(2)と水性ガスシフト反応の式(3)が起こると仮定した。共電解槽のカソード側出口ガスを水素、二酸化炭素、一酸化炭素および水蒸気の混合ガス、アノード側出口ガスを酸素とした<sup>12)</sup>。この温度では水性ガスシフト反応により一酸化炭素が二酸化炭素に変化するため、水蒸気と二酸化炭素の電解の割合を求めることが難しい。本計算では、水性ガスシフト反応を含んだ $H_2-H_2O-CO_2-CO$ の平衡反応は共電解槽内部で平衡に達すると仮定した。この場合、共電解槽出口のガス組成は入口のガス組成、電解電流量（酸素生成量）および共電解槽の温度で決まるため、水蒸気と二酸化炭素の電解の割合はシステム計算結果に影響しない<sup>12)</sup>。



電解電圧は熱力学的にセル抵抗による発熱と電解に伴う吸熱が釣り合い、共電解槽の温度が維持されるサーモニュートラル電圧<sup>13)</sup>とし、式(4)から算出した。供給ガス利用率は供給ガスの80%として、式(5)より電解電流量を計算し、その際電流効率を100%とした。また、式(4)で用いた化学種毎のエンタルピー変化は式(6)より算出した<sup>12)</sup>。共電解槽内部の温度は一律と仮定し、電極材料の再酸化を防ぐために水素と一酸化炭素を含んだ共電解槽出口ガスの5%を共電解槽入口に再循環するシステムとした。



(a) System 1



(b) System 2

図1 SOECを利用したメタノール製造システム  
Fig. 1 Process flow diagram of methanol production systems using SOEC.

表1 共電解を用いたSOEC形メタノール製造システムの基準条件

Table 1 Standard calculation conditions of the methanol production systems with SOEC co-electrolyzer.

Parameters	Values	Units
Recirculation rate of exhausted cathode gas at co-electrolyzer	5	%
Recirculation rate at methanol reactor	80	%
Supplied gas utilization at co-electrolyzer	80	%
Supplied CO <sub>2</sub> flow rate	1.0	mol/sec
Supplied H <sub>2</sub> O flow rate	4.0	mol/sec
Temperature at co-electrolyzer	850	°C
Temperature at methanol reactor	200	°C
Co-electrolyzer pressure	0.1013	MPa
Pressure at methanol reactor	5	MPa

$$IV = \sum_i \Delta H_i \dot{m}_{out\ i} - \sum_i \Delta H_i \dot{m}_{in\ i} \quad (4)$$

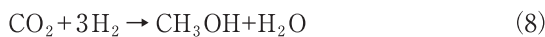
$$\frac{I}{2F} = (\dot{m}_{H_2O\ supply} + \dot{m}_{CO_2\ supply}) \times U_f \quad (5)$$

$$\Delta H_i = \Delta_f H_i^\circ + \int C_{p,i} dT \quad (6)$$

$I$ : 電解電流 [A]、 $V$ : 電解電圧 [V]、 $\Delta H$ : エンタルピー変化 [J/mol]、 $\dot{m}$ : 単位時間当たりのガス量 [mol/sec]、 $F$ : ファラデー定数、 $\Delta_f H^\circ$ : 標準生成エンタルピー変化 [J/mol]、 $C_p$ : 定圧比熱 [J/mol-K]、 $U_f$ : 供給ガス利用率、 $T$ : 温度 [K]、添え字 in: 電解槽の入口側、out: 出口側、添え字  $i$ : 化学種をそれぞれ表す。

## 2.2 メタノール生成器

メタノール生成器では以下の式(7)~式(9)の反応が起こる。反応の計算には Bussche と Froment によって提案されたモデル<sup>14)</sup>を用いた。



メタノール合成反応は 5~10 MPa、200~300 °C の条件下で行う低圧法を想定し、電解により得られたガスをメタノール生成器前段で圧縮機により圧縮している。本研究ではメタノール生成器の運転条件を 5 MPa、200 °C とした。圧縮工程は Perez ら<sup>15)</sup>のシステムを参考にし、本研究のシステムを 3 段階圧縮とした。この理由は、断熱圧縮による発熱量を分散させ、熱による圧縮機の効率低下の影響を小さくするためである。低圧法ではメタノール生成器でのメタノール転化率が低いため、メタノール生成器の出口でガスを凝縮させ、メタノールと水を取り除いた後、残りのガスの一部を再循環する必要がある。これは前述したように、メタノール生成器の出口ガスの再循環は、メタノール生成器の入口における一酸化炭素や二酸化炭素、水素といった原料ガスの濃度を高めることにつながる。つまり、

ガスの再循環は、式(7)、式(8)の平衡反応を右向きに促進させ、メタノール水溶液製造量を増加させるために有効な方式である。メタノール蒸気と水蒸気を凝縮後、残りのガスの再循環率 80% を基準条件とした。

## 2.3 メタノール高純度化のための蒸留システム

現在、メタノールは化学工業の原料や自動車用燃料として用いられているが、どちらの用途も純度が高い方が良く、特に化学品の原料に用いられるメタノールは 99.8% 以上の純度が求められる<sup>16)</sup>。そのため、蒸留システムによる高純度化が必要である。99.8% のメタノール純度を得るために必要な熱量は、式(10)より算出した。この熱量は貯蔵された水素、一酸化炭素およびメタノールの副生ガスの一部を燃焼して得ることを想定している。また、本蒸留システムにおいても熱損失が無いと仮定した。

$$Q = \sum_i C_{p,i} \dot{m}_{l,i} (T_{dis} - T_{st}) + \sum_i H_{L,i} \dot{m}_{l,i} \quad (10)$$

$Q$ : 潜熱および顕熱の合計発熱量 [J/sec]、 $C_p$ : 定圧比熱 [J/mol-K]、 $\dot{m}_l$ : 単位時間当たりの液体流入量 [mol/sec]、 $T_{dis}$ : 蒸留温度 [K]、 $T_{st}$ : 初期温度 [K]、 $H_L$ : 蒸発潜熱 [J/mol]、 $\dot{m}_l$ : 単位時間当たりの液体留出量 [mol/sec]、添え字  $i$ : 化学種 (メタノール、水) をそれぞれ表す。なお、初期温度は 298.15 K (25 °C)、蒸留温度は 353.15 K (80 °C) とした。

## 2.4 エネルギー効率

システムの全体エネルギー効率およびメタノールエネルギー効率は高位発熱量基準 (HHV: High Heat Value) で計算した。本システムではメタノール生成器での生成ガスをドレン、冷却機に通してメタノール蒸気と水蒸気を凝縮させているため、貯蔵されるメタノールは水溶液となる。そこで式(11)のように貯蔵水溶液中のメタノールの燃焼熱を分子とし、メタノールエネルギー効率  $\eta_{methanol}$  と定義した。

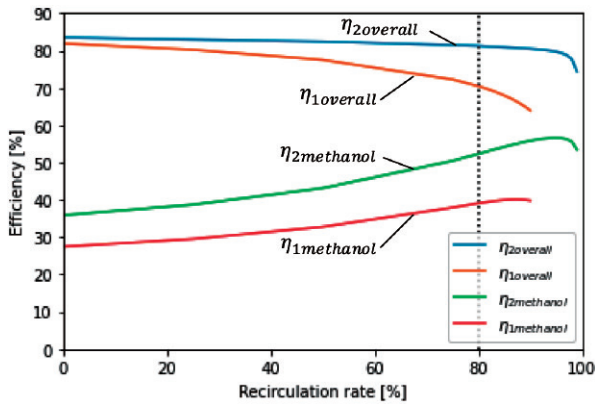


図2 システム1、2の全体エネルギー効率およびメタノールエネルギー効率とガス再循環率の関係(点線：基準条件)  
Fig. 2 Dependence of system energy efficiency and methanol energy efficiency on gas recirculation rate for the systems. The dotted line shows the standard condition.

$$\eta_{\text{methanol}} = \frac{-\dot{m}_{\text{methanol}} \Delta H_{r,\text{st}}}{L_{\text{supply}}} \quad (11)$$

本システムでは、メタノール蒸気と水蒸気の凝縮後に残ったメタノール蒸気と未反応ガスの一部をシステム内で再循環するが、再循環しないガスは副生物として貯蔵する方式とした。この貯蔵ガスの燃焼熱を貯蔵水溶液中のメタノールの燃焼熱に加え、分子とし、式(12)のようにシステムの全体エネルギー効率  $\eta_{\text{overall}}$  と定義した。

$$\eta_{\text{overall}} = \frac{-\sum_i \dot{m}_i \Delta H_{r,\text{st}}}{L_{\text{supply}}} \quad (12)$$

$\Delta H_{r,\text{st}}$ ：貯蔵ガスと酸素との燃焼熱 [J/mol]、 $L_{\text{supply}}$ ：全供給電力 [W] をそれぞれ表す。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 システム1、2の比較

図2に本システムの全体エネルギー効率  $\eta_{\text{overall}}$  とガス再循環率の関係およびメタノールエネルギー効率  $\eta_{\text{methanol}}$  とガス再循環率の関係を示す。本図では、システム1での全体エネルギー効率を  $\eta_{1\text{overall}}$ 、メタノールエネルギー効率を  $\eta_{1\text{methanol}}$ 、システム2での全体エネルギー効率を  $\eta_{2\text{overall}}$ 、メタノールエネルギー効率を  $\eta_{2\text{methanol}}$  とした。

再循環が無い場合、全体エネルギー効率は、システム1：81.9%、システム2：83.5%であった。この差は、システム2の水蒸気発生器への投入エネルギーが小さいことによる。次に、両システムの全体エネルギー効率はガス再循環率の増加に従い減少したが、システム2ではガス再循環率0%から基準条件であるガス再循環率80%まで全体エネルギー効率は2.2ポイント (pt) しか低下しなかった。一方、システム1では、基準条件での全体エネルギー効率は

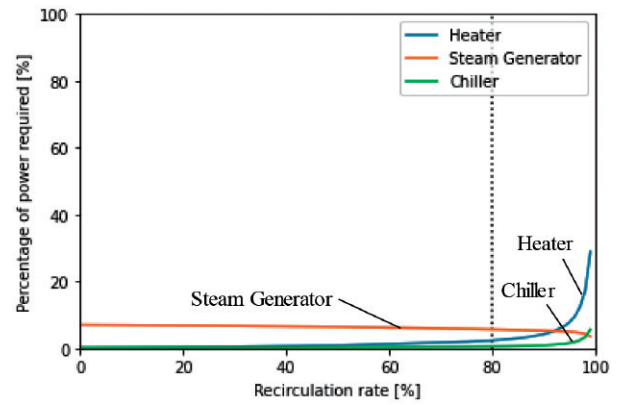


図3 全供給電力における各構成要素での必要電力の割合とガス再循環率の関係(点線：基準条件)  
Fig. 3 Percentage of power required by each element in total supplied power as a function of gas recirculation rate for System 2. The dotted line shows the standard condition.

70.5%で、再循環がない条件における効率に比べて11.4ptも低下した。この効率低下の理由は、ガス再循環率の増加による貯蔵ガス量の減少(燃焼熱の減少)と圧縮機動力の増加である。基準条件でのシステム1と2の効率の差は10.8ptであった。

メタノールエネルギー効率は、ガス再循環率の増加とともに増加し、基準条件ではシステム1：39.1%、システム2：52.3%であり、システム2の方が13.2pt高い結果となった。この理由は、システム2の再循環時に再循環ガスの加圧が不要であり、供給電力が小さくなることによる。また、システム2において全体エネルギー効率およびメタノールエネルギー効率はガス再循環率95%以上で減少している。これはガス再循環率の増加によりチラーで冷却したガスを加熱器で再度加熱する電力が増加するためである。そのため、全体エネルギー効率およびメタノールエネルギー効率ともにシステム2の方が高い結果となった。

ここで、ガス再循環率の増加とともに供給電力が増加する理由を説明するために、図3にシステム2の全供給電力における加熱器、水蒸気発生器、チラーの必要電力の割合を示す。

共電解槽および3段構成の圧縮・冷却器の電力はガスの再循環に関係しないが、加熱器、水蒸気発生器およびチラーの必要電力はガス再循環率により変動する。

水蒸気発生器の必要電力は、ガス再循環率の増加と共に微量ながら減少している。この理由は、メタノール生成器の熱利用が原因である。水蒸気発生器への水供給速度は4 mol/sと一定であるため、ガス再循環率に関わらず水蒸気発生器で必要となる熱量は一定である。しかし、本システムでは水蒸気発生器にメタノール生成器の熱を利用して

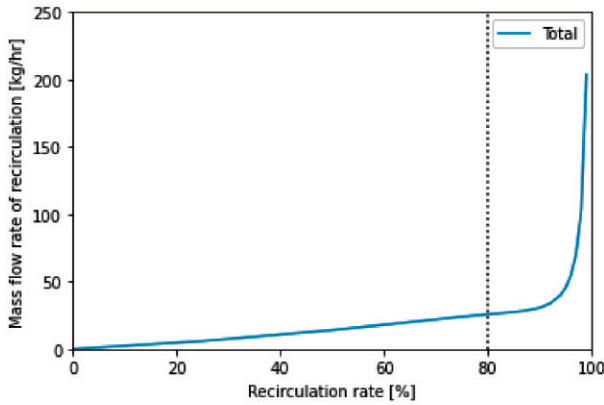


図4 ガス再循環率と再循環ガス流量の関係  
Fig. 4 Relationship between gas recirculation rate and mass flow rate of recirculation gas for System 2. The dotted line shows the standard condition.

おり、ガス再循環率の増加とともに水蒸気発生器に投入するメタノール生成器の熱量が増えるため、ガス再循環率の増加とともに水蒸気発生器に必要な電力はわずかに減少する。

加熱器とチラーの必要電力はガス再循環率の増加とともに増大している。これはガス再循環率の増加とともに再加熱・再冷却する再循環ガスの流量が増加するためである。特に、ガス再循環率95%以上で加熱器およびチラーの必要電力が急激に上昇していることがわかる。この要因は、メタノール生成器内の平衡反応によるガス組成変化、およびガス再循環率の増加による再循環ガスの流量増加の2点が考えられる。

1点目は平衡反応によるガス組成変化であるが、ガス再循環率95%以上で加熱器内部のガス組成は水素が約99%以上を占めており、水素以外のガスの変化量は微小であった。そのため、1点目は加熱器およびチラーの必要電力が急激に上昇する要因でないと考えられる。次に、2点目はガス再循環率増加による再循環ガス流量の等比級数的増加である。図4に、ガス再循環率と再循環ガス流量の関係を示す。

再循環ガス流量は再循環率100%が漸近線であり、再循環率100%に近づくにつれ無限大に上昇する形をしている。この再循環ガス流量と比熱で加熱器およびチラーの必要電力を定めているが、等温条件下であれば比熱は一定である。したがって、加熱器およびチラーの必要電力は再循環ガス流量に依存し、ガス再循環率95%近傍で急激に増加した。

以上の結果を踏まえると、ガス再循環率の増加に伴って全体エネルギー効率は徐々に低下するものの、本システムの主目的生産物であるメタノールの製造効率は増加し、ガ

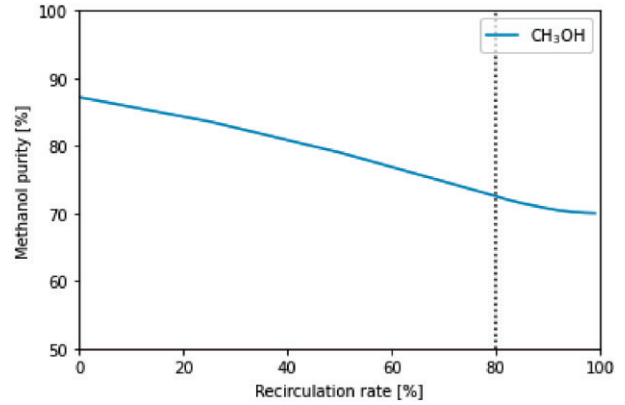


図5 貯蔵メタノール純度とガス再循環率の関係 (点線：基準条件)  
Fig. 5 Relationship between purity of stored methanol and gas recirculation rate for System 2. The dotted line shows the standard condition.

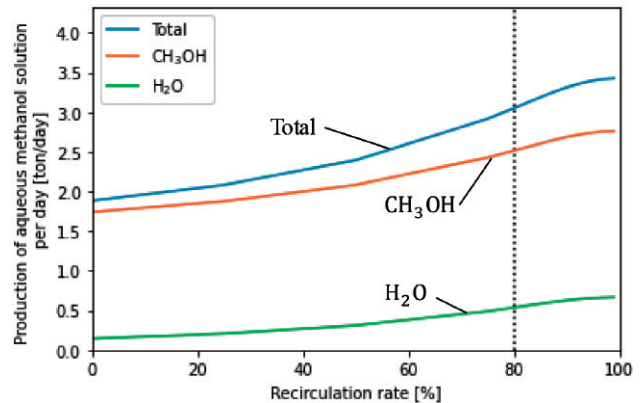


図6 システム2の1日あたりのメタノール水溶液製造量とガス再循環率の関係 (点線：基準条件)  
Fig. 6 Quantity of aqueous methanol solution produced per day as a function of gas recirculation rate for System 2. The dotted line shows the standard condition.

ス再循環率95%付近で最も効率良く製造できることが分かった。

### 3.2 メタノール純度とメタノール水溶液製造量

図5にシステム2におけるガス再循環率と貯蔵メタノール純度の関係を示す。また、図6にシステム2におけるガス再循環率と1日あたりメタノール水溶液製造量の関係を示す。単位はメタノールと水の分子量を用いて mol を ton に変換した。

ガス再循環がない場合、メタノール純度は87.2%であり、メタノール水溶液製造量は1.88ton/dayであった。一方、基準条件であるガス再循環率80%におけるメタノール純度は72.5%であり、メタノール水溶液製造量は3.05ton/dayであった。図5よりガス再循環率の増加とともにメタノール純度が低下していることがわかる。これは

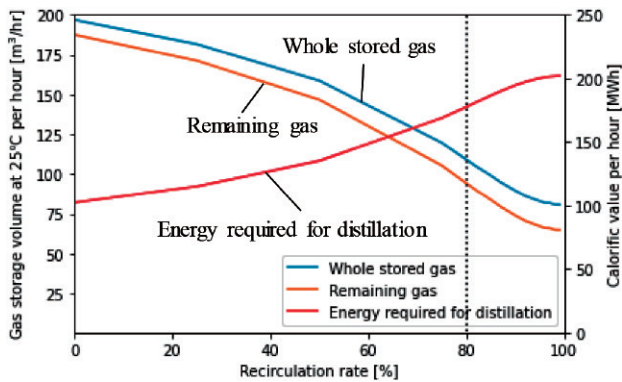


図7 蒸留に必要な1時間当たりの熱量および1時間当たりの貯蔵ガスと残存ガスの体積とガス再循環率の関係(点線: 基準条件)

Fig. 7 Calorific value per hour required for high purifying methanol and storage volumes of whole stored gas and remaining gas per hour as a function of gas recirculation rate. The dotted line shows the standard condition.

ガス再循環率が増加に伴い、全流量に対する水の比率が上昇することが原因である。そこで、図6にメタノールおよび水それぞれの凝縮量つまり1日当たりの製造量とガス再循環率の関係を示した。この図よりガス再循環率に対するメタノール蒸気および水蒸気の凝縮量の勾配は同様に急になっている。ガス再循環率に対する凝縮の増加量はメタノールの方が多いが、全流量の比率として水の割合が大きくなるため、メタノール純度は低下する。これは図4よりガス再循環率が増加するにしたがって再循環ガス流量が増加する、すなわちシステム内部で循環する水素量が増加することで、式(8)、式(9)の平衡反応が右向きに促進されたためである。

### 3.3 ガス組成、貯蔵ガスおよびメタノール精製に必要な熱量

基準条件であるガス再循環率80%でのシステム1、2のガス組成を図1(a)(b)にそれぞれ示した。図1(a)(b)を比較すると、メタノール生成器を含むガス再循環箇所の違いにより、ガス組成、各要素の投入電力や熱損失が異なることがわかる。

図7に貯蔵メタノール水溶液を純度99.8%まで蒸留するのに必要な1時間当たりの熱量、および1時間当たりの貯蔵されるガスの合計体積と蒸留に消費されなかった1時間当たりの残存ガスの体積量とガス再循環率の関係を示す。ガスの体積は25℃の値を記載している。

ガス再循環がない場合、蒸留によりメタノール純度を99.8%まで高めるために必要な熱量は102MWhとなった。ガス再循環率の増加とともにメタノール純度が低下しメタ

ノール水溶液量が増加するため、ガス再循環率の増加とともに蒸留に必要な熱量も増加し、基準条件で178MWhとなった。

全貯蔵ガスの体積と残存ガスの体積の差が、蒸留の為に使用された貯蔵ガスの体積となる。再循環がない場合は、1時間当たりの全貯蔵ガス体積は197m³/hr(25℃)であり、残存ガスの体積は188m³/hr(25℃)であった。この場合、貯蔵ガスの全体積の4.7%のガスを燃焼させれば蒸留に必要な熱量を得ることができる。ガス再循環率が増加するにつれ全貯蔵ガスの体積量は減少していくため、蒸留に消費される貯蔵ガスの割合は増大していく。ガス再循環率80%の基準条件においては、残存ガスは水素、一酸化炭素および二酸化炭素(1.26:0.01:0.08)で構成され、蒸留の為に全貯蔵ガス体積の13.6%のガスが熱源として使用される計算となる。

## 4. 結言

本研究では、再生可能エネルギーの化学エネルギーへの変換技術として、SOECを用いた共電解によるメタノール製造システムを提案し、全体エネルギー効率、メタノールエネルギー効率の計算を行った。基準条件において、全体エネルギー効率とメタノールエネルギー効率はシステム1:81.9%、39.1%、システム2:83.5%、52.3%となり、システム2の方が高い効率が得られることが分かった。

システム2では、全体エネルギー効率はガス再循環率の増加に従い低下するものの、メタノールエネルギー効率はガス再循環率の増加に伴って上昇し、ガス再循環率95%で最大値56.6%であった。さらに、基準条件において、メタノール水溶液製造量は3.05ton/day、純度は72.5%となった。最もメタノールエネルギー効率が高いガス再循環率95%時には、メタノール水溶液製造量は3.40ton/day、純度は70.2%となった。いずれのガス再循環率においても、蒸留で純度99.8%のメタノール水溶液を精製する際に必要な熱量は、副生ガスから十分に確保できる結果となった。副生ガスは純度が低く、その貯蔵・利用方法について更なる検討が必要であるが、放熱による温度低下が想定される本システムの温度維持に副生ガスを利用すること等は有望な用途の一つである。

CO<sub>2</sub>排出量削減の世界的な取り組みから、今後再生可能エネルギーの利活用はより一層加速すると思われる。再生可能エネルギーをパワーガスによる水素製造のみに用いる場合、その利活用用途の拡大が必要である。共電解を用いたメタノール変換技術は、高密度・高効率のエネルギー貯蔵・輸送だけでなく、CO<sub>2</sub>の固定化も期待でき、

再生可能エネルギーの利活用用途を広げる有効な手法の一つである。

## 参考文献

- 1) 高野富裕：自然エネルギー発電と電力貯蔵技術、電気化学論文誌、**126(9)**、857-860 (2006)
- 2) 秋葉悦男：水素を高密度に貯蔵輸送する方法とその展望、日本燃焼学会誌、**53(163)**、16-21 (2011)
- 3) 大橋正和：次世代の電源を担うダイレクトメタノール型燃料電池の実用化開発、フジクラ技報、**123(1)**、108-110 (2012)
- 4) S. D. Ebbesen, J. Høgh, K. A. Nielsen, J. U. Nielsen, M. Mogensen : Durable SOC stacks for production of hydrogen and synthesis gas by high temperature electrolysis, *Hydrogen Energy*, **36(13)**, 7363-7373 (2011)
- 5) S. D. Ebbesen, C. Graves, M. Mogensen : Production of Synthetic Fuels by Co-Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide, *Green Energy*, **6(6)**, 646-660 (2009)
- 6) V. Singh, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi : Performance and Stability of Solid Oxide Electrolysis Cell for CO<sub>2</sub> Reduction under Various Operating Conditions, *ECS Transactions*, **64(2)**, 53-64 (2014)
- 7) 前田厚史、渡邊憲太郎、荒木拓人、森昌史：共電解を利用したSOEC型メタン混合ガス製造システム及び製造ガスの都市ガスパイプラインへの供給検討、燃料電池、**17(1)**、81-89 (2017)
- 8) S. Ali, K. Sorensen, Mads. P. Nielsen : Modeling a novel combined solid oxide electrolysis cell (SOEC) - Biomass gasification renewable methanol production system, *Renewable Energy*, **154**, 1025-1034 (2020)
- 9) R. Andika, A. B. D. Nandiyanto, et al. : Co-electrolysis for power-to-methanol applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **95**, 227-241 (2018)
- 10) H. Zhang, U. Desideri : Techno-economic optimization of power-to-methanol with co-electrolysis of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in solid-oxide electrolyzers, *Energy*, **199**, No.117498 (2020)
- 11) A. D. Tevebaugh, E. J. Carins : Carbon Deposition Boundaries in the CHO System at Several Pressures., *Journal of Chemical and Engineering Data*, **10(4)**, 359-362 (1965)
- 12) 水澤達也、荒木拓人、森昌史、山口十志明、藤代芳伸：共電解を利用したSOEC型メタン製造システムに関する定常サイクル計算、燃料電池、**14(4)**、81-86 (2015)
- 13) M. A. Laguna-Bercero : Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells : A review, *Journal of Power Sources*, **203**, 4-16 (2012)
- 14) K. M. Vanden Bussche, G. F. Froment : A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Catalyst, *Journal of Catalysis*, **161(1)**, 1-10 (1996)
- 15) M. Perez-Fortes, J.C. Schonebergerb, A. Boulamantia, E. Tzimas, : Methanol synthesis using captured CO<sub>2</sub> as raw material : Techno-economic and environmental assessment, *Applied Energy*, **161**, 718-732 (2016)
- 16) 横山昌幸、白石貢一：DDS 研究・開発に用いられる溶媒の選択、*Drug Delivery System*, **32(2)**、150-152 (2017)