

窒素酸化物を利用するエネルギー貯蔵・輸送システム

Energy storage and carrier system originated from nitrogen oxides

○正 神原 信志 (岐阜大)

学 早川 幸男 (岐阜大)

Shinji KAMBARA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, Gifu

Yukio HAYAKAWA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, Gifu

Ammonia is a hydrogen storage material that may solve several problems related to hydrogen transportation and storage in the hydrogen economy. An innovative energy storage and carrier system has proposed from our recent research. In this system, ammonia is generated from nitrogen oxides in combustion flue gas; NO_x is converted to HNO_3 by oxidation, and then HNO_3 is converted to NH_3 by reduction. An attractive advantage is that a reactor of NO_x oxidation has both HNO_3 production and de- NO_x without reduction agent (NH_3). The actualization of the energy system was investigated in this work. The key issue was energy efficiency of the reactor of NO_x oxidation. Energy efficiency of 70% for NH_3 production will be attained at the energy efficiency of 100 g-NO/kWh for oxidation reactor.

Key Words: Ammonia, Hydrogen, Storage, Carrier, Energy system

1. 緒言

太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーは、発電量の変動が大きく送電線への接続に制限があることや、遠隔地に立地する場合は送電線の建設コストが見合わないといった本質的な課題があり、再生可能エネルギー普及拡大のボトルネックとなっている。この課題の解決法として、再生可能エネルギーを蓄電池よりも高いエネルギー密度をもつ化学物質に変換して貯蔵し（ケミカルストレージ）、それをエネルギー消費地に輸送し必要に応じて電力に変換して利用するエネルギーキャリアシステムが提案されている¹⁾。エネルギーキャリアシステムの一つに、再生可能エネルギーを利用して水電解により水素を得た後、有機ハイドライドに変換し貯留・輸送し、オンサイトで脱水素し燃料電池で発電するシステムがある²⁾。あるいは、水素から電解合成法などにより NH_3 を製造し、液化アンモニアとして貯留・輸送するシステムも検討されている¹⁾。

我々はこれまで、大気圧プラズマや真空紫外光を用いた新しい脱硝法の開発を行ってきた^{3,4)}。この中で、 $\text{NO}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ を含む排ガスに波長 172 nm の真空紫外光を照射すると、常温常圧下の気相光反応により、窒素酸化物が硝酸に転換することを見いだした。

硝酸は、還元反応操作あるいは電解により、低温常圧で高効率にアンモニアに変換できることから⁵⁾、窒素酸化物を出発物質とする新たなエネルギーキャリアシステムを考案することができる。

本報では、窒素酸化物を利用するエネルギー変換システムについて、実現性への課題を検討した。

2. 窒素酸化物を利用するエネルギーシステム

2.1 エネルギーシステムの概要

Fig.1 に窒素酸化物 (NO_x) を利用するエネルギー貯蔵・輸送・転換システムの概要を示す。種々のエネルギープロセスから排出される窒素酸化物を硝酸に転換する反応器 (①)、硝酸をアンモニアに還元する反応器 (②)、アンモニアから脱水素する反応器 (③) によって構成される。このシステムでは、硝酸水溶液あるいは液化アンモニアを水素エネルギーの貯蔵・輸送媒体とすることができる。特に硝酸は常温常圧で液体で貯蔵でき、コストのかからない

エネルギーキャリアになり得る。

反応器①および②に必要な電力を再生可能エネルギーから得ることで、再生可能エネルギーを硝酸およびアンモニアとしてケミカルストレージすることができ、前述した再生可能エネルギー普及拡大における本質的な課題の解決の一助とすることができる。

また、このエネルギーキャリアシステムにおいては、化薬工業プロセスなどから排出される廃硝酸を利用できること、また石炭ガス化複合発電 (IGFC, IGCC) で副生するアンモニアを利用できる。

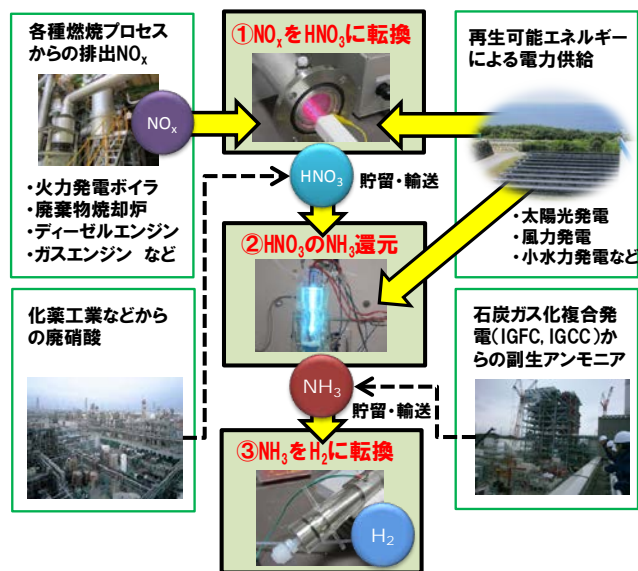


Fig. 1 Energy storage, carrier, and conversion system originated from nitrogen oxide.

2.2 エネルギー量

NO_x の発生源には、火力発電プロセスをはじめとして種々の工業プロセスや焼却プロセス、ディーゼル・ガス発電システムなどの固定発生源、船舶や車両などの移動発生源がある。わが国の主な NO_x 発生源は火力発電プロセスであり⁶⁾、ここではそのエネルギーポテンシャルを推算する。

Table 1 は、事業用および自家発の火力発電総出力をもとに排ガスを算出し、脱硝前の NO_x 濃度を平均 200 ppm と仮定して HNO₃、NH₃、H₂ の生成量（ポテンシャル）を計算した結果である。ここでは最大のポテンシャルを見積もるために、NO_x→HNO₃→NH₃→H₂ の転換率を 100% とし、エネルギーロスは考慮しない。また、理解しやすいように発電出力 1000 MW のモデルケースの計算結果を同表に示してある。

国内の全火力発電プロセスに、本提案エネルギーキャリアシステムを適用した場合の最大のエネルギーポテンシャルは H₂ 生成量として 14.5 t/h であり、原油換算にすると 47 万 kL/年のエネルギーを生成できる。したがって、NO_x→HNO₃→NH₃→H₂ の転換にかかる消費エネルギーをすべて再生可能エネルギーでまかなえば、このエネルギー量をケミカルストレージできることになる。実際には NO_x→HNO₃→NH₃→H₂ の転換にかかるエネルギーロス分を差し引いた分がケミカルストレージ量である。

また、本提案の最大の特長は、NO_x→HNO₃ の転換が脱硝装置を兼ねていることであり、脱硝率 80% を仮定すると最大ポテンシャルで 82.1 t/h の脱硝剤 (NH₃) を削減できることになる。脱硝剤 NH₃ の製造には化石エネルギーが用いられるため、その削減分は省エネ分として考えることができる。NH₃ 製造のエネルギー効率 69.8% を適用すると⁷⁾、原油換算で約 49 万 kL/年のエネルギーを削減できることとなり、上記エネルギー生成成分とあわせると、本提案エネルギーキャリアシステムは、約 100 万 kL/年のポテンシャルを持ち、この時の CO₂ 削減量は 251 万 t/年に達する。さらに、脱硝触媒の削減効果も大きい、エネルギー量に換算するにはデータ不足のため、ここでは省略する。

Table 1 Energy potential of proposed energy carrier system.

項目	ポテンシャル	モデルケース	単位	備考
1) 火力発電総出力	188904	1000	MW	電気事業便覧2013
2) 排ガス量	6.76.E+08	3.58.E+06	Nm ³ /h	3580Nm ³ /MWh
3) NO _x 濃度	200	200	ppm	脱硝前
4) NO _x 生成量	145	0.767	t/h	脱硝率80%
5) HNO ₃ 生成量	304	1.61	t/h	転換率100%
6) NH ₃ 生成量	82.1	0.435	t/h	転換率100%
7) H ₂ 生成量	14.5	0.0767	t/h	転換率100%
8) 脱硝用NH ₃ 削減量	82.1	0.435	t/h	脱硝率80%
9) 生成H ₂ 原油換算	471232	2495	kL/year	原油38.2 MJ/L
10) 削減NH ₃ 原油換算	485627	2571	kL/year	NH ₃ 製造効率=0.698
11) 全CO ₂ 削減量	2506970	13271	t-CO ₂ /year	排出係数 2.62
12) PEFC発電量	325	1.72	MWh	FC効率57.1%

Table 1 には、市販燃料電池 (PEFC) の発電効率 57.1% (FC R&D 製, HPFCRCDO 型) を適用して、生成した H₂ からの発電電力 (1 時間あたり) も算出した。この発電出力 325 MW は、火力発電総出力約 19 万 MW に対し、たかだか 0.17% であるが、太陽光発電の全発電量 (年間 9392 GWh, 2013 年) に対し 30.3% (年間 2843 GWh) を占め、再生可能エネルギーの普及拡大に、本提案のエネルギーキャリアシステムは一助となることがわかる。

2.3 目標とすべきエネルギー効率

ここで、太陽光発電電力を利用して NO_x から HNO₃ に転換する反応器①の目標とすべきエネルギー効率を考察する。太陽光発電で得られる電力 P_s と得られる NH₃ の熱量 P_{NH₃} の比を NH₃ 転換エネルギー効率 η_s として次式で定義する。η_s は言い換えれば、太陽光発電電力を NH₃ としてケミカルストレージできる割合である。

$$\eta_s = P_{\text{NH}_3} / P_s \times 100 \quad (1)$$

Fig.1 は、反応器①の NO_x を HNO₃ へ転換するためのエネルギー効率と η_s の関係である。パラメータは反応器②のエネルギー効率 η₂ で、50, 70, 90% とした。比較のため、現状、高効率と考えられる太陽光発電-アルカリ水電解による H₂ 製造と H₂/N₂ の電解合成 (エネルギー効率はそれぞれ 70%, 55%) を組み合わせたシステムの η_s = 38.5% を点線で示した。反応器①の NO_x 転換効率が 56~73 g-NO/kWh で η_s = 38.5% となるが、NH₃ から脱水素する反応器③の効率と燃料電池の効率を考えれば、当然できる限り η_s を高くすることが求められる。これより、反応器①のエネルギー効率は、100 g-NO/kWh 程度 (η_s = 53~67%) を目標とすべきことがわかる。

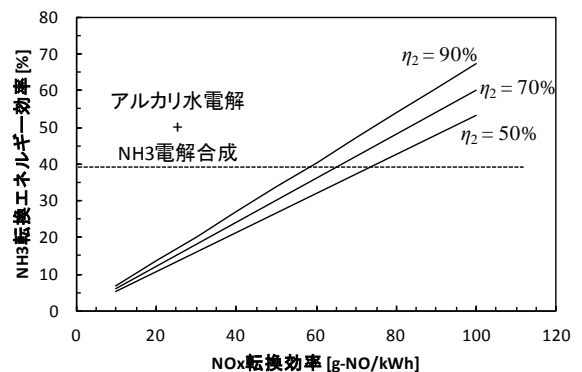


Fig.1 Relation between energy efficiency of NO_x conversion and total energy efficiency of chemical storage of solar power.

3. 結言

窒素酸化物を出発物質として、硝酸転換-アンモニア転換-脱水素-燃料電池で構成される新しいエネルギーキャリアシステムを提案し、その実現性を検討した。本システムは、脱硝を兼ねることから脱硝剤 NH₃ の削減も大きなアドバンテージとなる。このシステムの成立には NO_x→HNO₃ の転換効率が重要であり、100 g-NO/kWh 程度を目標とすべきであることがわかった。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究(B) 26289375 および科学技術振興機構 A-Step (AS262Z00719L) によって実施された。ここに記し謝意を表す。

参考文献

- (1) 小島由継, *J. Jpn. Inst. Energy*, **93**, 378-385 (2014).
- (2) 今川健一, 岡田佳巳, *ペトロテック*, **37**(7), 493-497, (2014).
- (3) 神原信志, 早川幸男, 増井 芽, 三浦友規, 隈部和弘, 守富 寛, *日本機械学会論文集 B 編*, **78**(789), 1038-1042 (2012).
- (4) S. Kambara, Y. Hayakawa, M. Masui, N. Hishinuma, K. Kumabe, H. Moritomi, *Fuel*, **94**, 274-279 (2012).
- (5) S. Giddey et al., *Int. J. Hydrogen*, **38**, 4576-14594 (2013).
- (6) 大気汚染物質排出量総合調査結果, 環境省 (2011).
- (7) 化学プロセス集成, p.69, 化学工学協会編 (1971).