

9-2-3 窒素酸化物を出発物質とする水素エネルギー キャリアシステムの提案

(岐阜大) ○神原信志 (ウシオ電機) 菱沼宜是 (澤藤電機) 三浦友規

Proposal of hydrogen energy carrier system using NO_x in flue gas

○Shinji KAMBARA (Gifu University) , Nobuyuki HISHINUMA (Usio Inc.),
Tomonori MIURA (Sawafuji Electric Co.)

SUMMARY

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 HNO₃ by oxidation, and then HNO₃ is converted to NH₃ by reduction. An attractive advantage is that a reactor of NO_x oxidation has both HNO₃ production and de-NO_x without reduction agent (NH₃). 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 NH₃ production will be attained at the energy efficiency of 100 g-NO/kWh for oxidation reactor.

[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NH₃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、NO/O₂/H₂O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えることができる。

本報では、窒素酸化物を出発物質とするエネルギー変換システムのポテンシャルを検討した。

[2] 提案するエネルギーシステム

Fig.1に窒素酸化物(NO_x)を出発物質と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で構成される。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キャリア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、無臭であり、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。

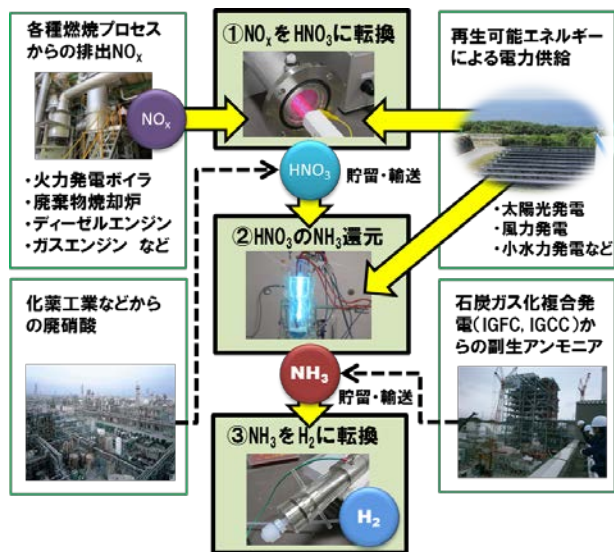


Fig. 1 Energy storage, carrier, and conversion system originated from nitrogen oxide.

[3] 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、船舶や車輛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 HNO_3 、 NH_3 、 H_2 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、 $\text{NO}_x \rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2$ 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。

Table 1 Maximum energy by the proposed 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	MW	FC効率57.1%

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 H_2 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、 $\text{NO}_x \rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2$ 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。

また、本提案の最大の特長は、 $\text{NO}_x \rightarrow \text{HNO}_3$ の転換が脱硝装置を兼ねていることであり、脱硝率80%を仮定すると最大で82.1 t/hの脱硝剤（ NH_3 ）を削減できることになる。脱硝剤 NH_3 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。 NH_3 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 CO_2 削減量は251万t/年に達する。

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 H_2 からの発電電力も算出した（行12）。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、本提案のエネルギーキャリアシステムは再生可能エネルギーの普及拡大に一助となることがわかる。

[4] 結言

各種燃焼プロセスの排ガス中窒素酸化物を出発物質とする新しいエネルギーシステムを提案した。このシステムで得られる最大のエネルギー量は原油換算で約100万kL/年と試算された。この時の CO_2 削減量は251万t/年であり、 CO_2 低減技術としても寄与できる。

【引用文献】 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).

【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。