

2021年度 JPECフォーラム

高温水蒸気・CO₂ 共電解による
FT用合成ガス製造に関する調査

2021年5月12日

(国研)産業技術総合研究所

背景

～カーボンリサイクル技術への期待～

METI 資源エネルギー庁

2019年6月「**カーボンリサイクル技術ロードマップ**」

CCUS (Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage) /カーボンリサイクル
カーボンリサイクル: **CO₂を資源として捉え**、これを分離・回収し、鉱物化や人工光合成、メタネーションによる素材や**燃料への利用**等とともに、大気中へのCO₂排出を抑制していく。2030、2050年のコスト目標を設定

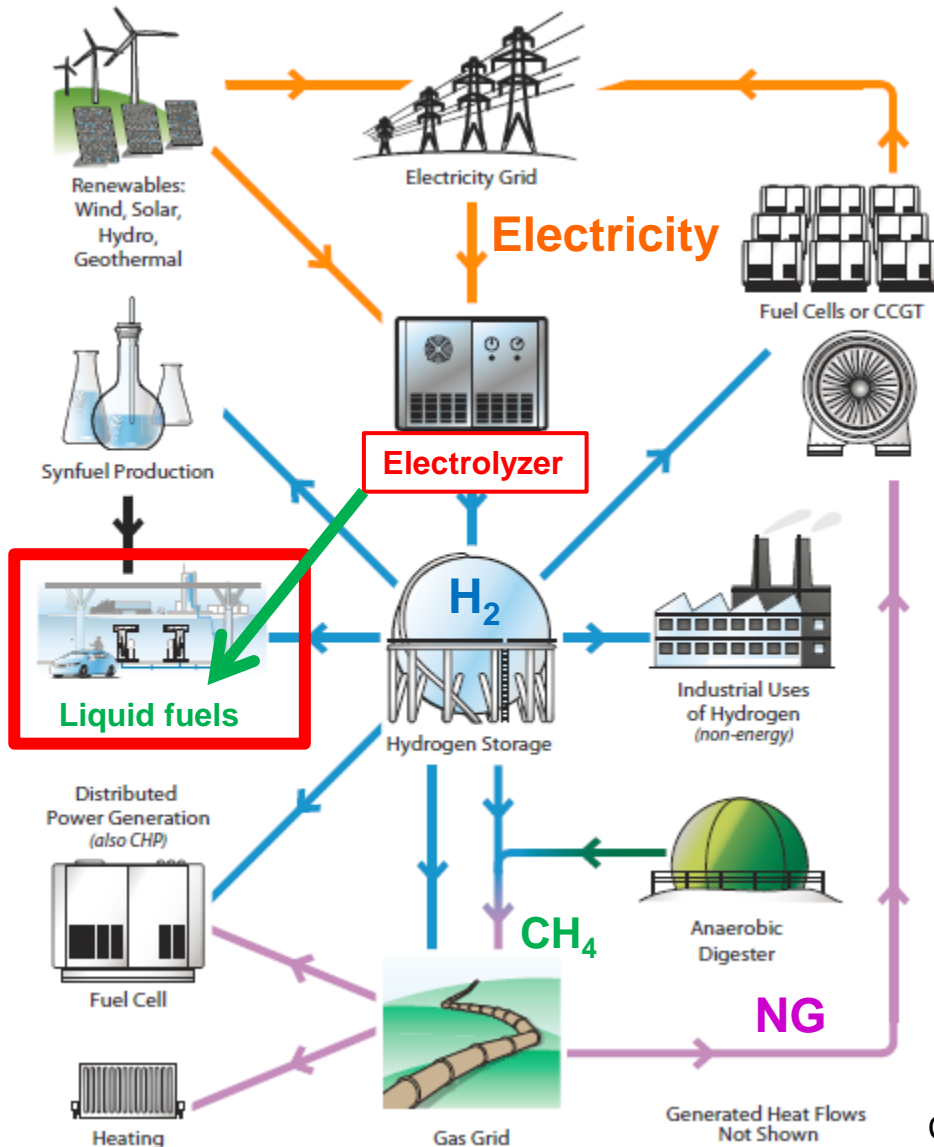
固体酸化物電解セル(SOEC) に関連するトピック

- ・ **共電解による合成ガスの製造** (負荷変動対応など)
- ・ **【Power to Methane】 共電解による電解メタンの製造** (都市ガス利用等)
- ・ **液体燃料製造 ②CO₂由来燃料** またはバイオ燃料 (微細藻類由来を除く)
(メタノール、エタノール、ディーゼル、ジェット、DMC、OMEなど)

- ・ CO₂排出の大幅削減にむけ、**電解を使った合成ガス、メタン・液体燃料製造**への期待

背景

～再エネ電力→燃料へ変換、Power-to-X技術～

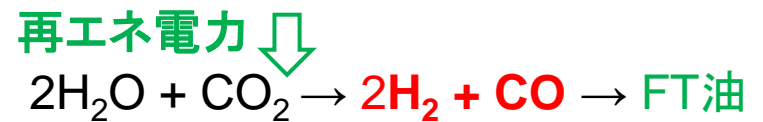


- 再エネ大規模導入⇒余剰電力が発生し、系統を不安定化（系統接続問題）

- 2次電池に貯蔵するだけではなく、電力を水素、メタン、液体燃料に変換する、Power-to-X技術が注目

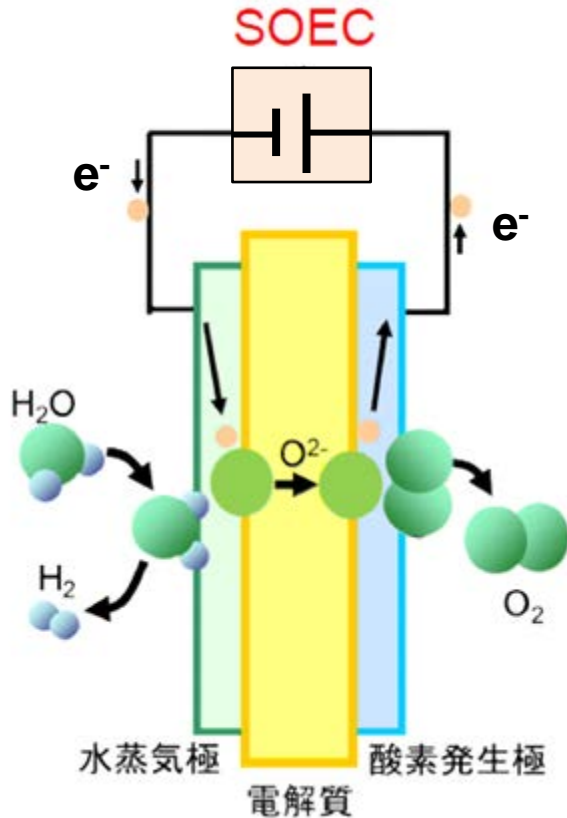
- 電解装置が重要な技術で、一般的には水電解（2.0 V前後）により水素を製造（効率70-80%）

- より高効率が期待できる高温水蒸気・二酸化炭素電解に注目。合成ガス（H₂+CO）を經由して、“グリーン”なFT油を製造



Cited & edited from Fuel Cell Today, Survey 22 May 2013

固体酸化物形電解セルによるH₂O/CO₂電解(共電解)



- セラミックベースの電気化学デバイス；電解質はジルコニア系
- 650-850°C作動
- 従来の水電解(約2.0 V)より動作電圧が低く(1.3 V程度)高効率で、水蒸気から酸素を引抜き、水素が生成
- CO₂も同時に電解(共電解)でき、H₂+COの合成ガス製造が期待
- 電流1 Aで 7.0 standard cc/min反応

負極(燃料極)の反応: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$

$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{O}^{2-}$

正極(酸素極)の反応: $\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$

総括反応: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$

$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 1/2\text{O}_2$

セル構成例	厚さ (μm)
負極: Ni-YSZ	数百~1000
電解質: YSZ	数~10
中間層: セリア系	数~10
正極: La-Sr系	10~20

固体酸化物形電解セル (SOEC) + FTプロセスの可能性

FTの熱を蒸気発生に利用!?



1. 水の蒸発: $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}); + 88 \text{ kJ}$

2. 共電解: $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO} + 1.5\text{O}_2 ; +778 \text{ kJ (1.34 V相当)}$
(700-850°C) \Rightarrow 水素、一酸化炭素のLHV

3. FT反応: $2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{-CH}_2\text{-}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) ; -206 \text{ kJ}$

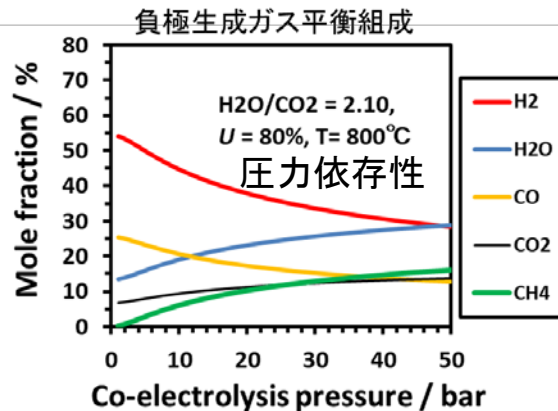
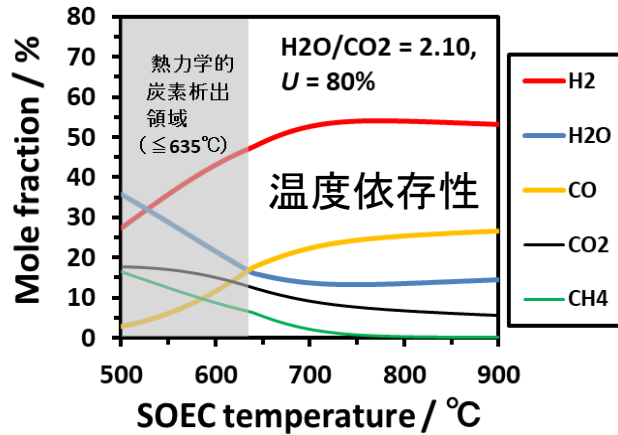
総括反応 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{-CH}_2\text{-}(\text{l}) + 1.5\text{O}_2 ; +660 \text{ kJ(HHV)} (1.14 \text{ V相当})$
(FT油の燃焼反応の逆 \Rightarrow 発熱量分は、エネルギー投入が必要)

SOEC共電解 + FT合成の理想的な効率 は $1.14/1.34= 85\%(\text{HHV}),$
 $1.03/1.34= 77\% (\text{LHV})$

c.f. 水電解 $1.14/2.00= 57\%(\text{HHV}), 1.03/2.00= 52\% (\text{LHV})$

\Rightarrow FT反応熱を蒸気発生・過熱に利用し、SOEC共電解を用いると、
水電解(2.0 V)利用に比べ、2-3割効率が高くなる可能性

調査結果: FT油用合成ガス製造に向けた共電解の課題



- FT用合成ガスの条件 $H_2/CO = 2.0$ 付近を共電解で得るには、 $800-850^\circ\text{C}$ 前後 (メタン生成小) で原料の H_2O/CO_2 は概ね H_2/CO と一致
 ⇒ 原料 $H_2O/CO_2 = 2.0$ 付近に限られる (window小)
 ⇒ FT用としては、常圧付近が有利 (起電力的にも)
- 水蒸気と二酸化炭素の利用率 U (電解反応率) が増加し、温度が低いほど熱力学的には炭素析出しやすい。
 $U = 80\%$ が限界の可能性
- $H_2O/CO_2 = 2$ の熱中性電圧 (吸熱量相当) は 1.34 V で、約 1.30 V 作動の水蒸気電解より動作電圧が 5% 程高い

- FT用 $H_2/CO = 2.0$ 付近の合成ガスを得るには、燃料極内で炭素析出の可能性 (従来のメタン製造用共電解より難しい)
- 電解電圧は、水蒸気電解電圧 (1.29 V 程度) より高い 1.34 V 程度

調査結果：1 MW級プロセスシミュレーション

①ワンパスモデル、1 MW級SOECのH₂O/CO₂利用率依存性

H₂O/CO₂= 2.10 (SOEC入口750°C、出口800°CでH₂/CO~ 2.13)
 FT反応(30 bar、CO転化率90%)、FT油: 1-C₈H₁₆、インバーター効率95%

利用率 U (%)	電解 電圧* (V)	電解 入力 (kW)	合成ガ ス圧縮 機動力 (kW)	全入力 交流 電力** (kW)	FT油 LHV (kW)	副生H ₂ /CO /CH ₄ LHV (kW)	SOEC-FTシ ステム効率 見込み*** (LHV, AC)
70	1.365	1043	50	1175	722	139	73.2%
75	1.364	1043	49	1173	723	138	73.4%
80	1.362	1043	48	1170	723	136	73.5%
85	1.359	1043	47	1167	722	136	73.4%
90	1.356	1043	46	1165	718	135	73.2%

・Uを変えても、電解電
 圧がほとんど変わらず、
 CO転化率90%時のFT
 油の製造効率(約62%-
 LHV)に影響なし

・Uが大きいと、合成ガ
 ス圧縮動力減少(未反
 応CO₂の影響)

・Uが小さいと、蒸発
 熱が増えるのでBOPに
 影響 ⇒U = 80%基本

②ワンパスモデルによるプロセス計算結果 (H₂O/CO₂= 2.2, U = 80%, セル入口750°C、出口800°C等を仮定⇒電解電圧1.363 V、FT油: i-C₈H₁₈(l))

	入力	出力	AC効率 (インバータ効率95%)
電解部 (1.363 V x 電流)	1047 kW(dc)	1195 kW (LHV)	92% (DC 96%-LHV)
H ₂ /CO入力 (LHV)	186 kW		
合成ガス圧縮機 (30 bar)	68 kW		
プレヒータ	12 kW		
FT油 (i-C ₈ H ₁₈ (l)) (CO転化率78%)		707 kW (HHV) 656 kW (LHV)	51% (DC 54%) 48% (DC 50%)
副生H ₂ /CO/CH ₄		267 kW (HHV) 241 kW (LHV)	19% (DC 20%) 17% (DC 18%)

・燃料極Ni酸化防止用に、
 H₂/COを外部から供給

・電解効率96% (DC, LHV)

・CO転化率78%でFT油製造
 効率50%程度、副生H₂/CO
 20%程度、総合70%

まとめ： SOECによるFT用合成ガス製造技術の課題

H₂/CO= 2.0付近の合成ガスをSOECで製造する際、以下の項目が重要

- ①システムの、負極Ni酸化防止用H₂/COの供給方法が課題
(FTオフガスはC₂+炭化水素含み△)
⇒ 水蒸気濃度が高いと、Niが電極-電解質界面から減少、性能劣化
- ②H₂O/CO₂利用率が高いほど炭素析出が懸念
(FT用共電解は技術ハードル大)
- ③水蒸気用熱源のあり方など熱マネジメントを含むプロセスの高度化
- ④再エネを変動を想定した共電解スタック試験法の確立
(蒸気安定供給と応答性課題)

本調査は、NEDO「CO₂からの液体燃料製造技術に関する開発シーズ発掘のための調査」(2019～2020年度)の成果によるものです。関係各位に感謝の意を表します。