

2022年度 JPECフォーラム

固体酸化物形電解セルを用いた
FT反応用合成ガス製造の可能性と課題

2022年5月11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**」

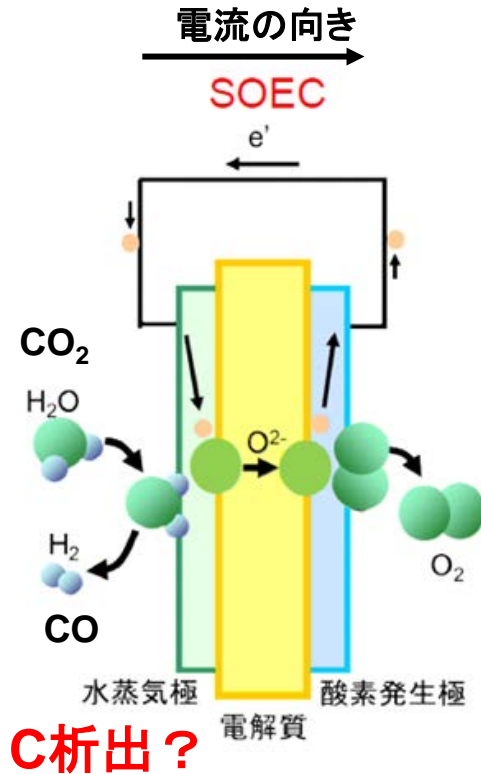
CCUS (Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage) /カーボンリサイクル
カーボンリサイクル: **CO₂を資源として捉え**、これを分離・回収し、鉱物化や人工光合成、メタネーションによる素材や**燃料への利用**等とともに、大気中へのCO₂排出を抑制していく。2030、2050年のコスト目標を設定

固体酸化物電解セル(SOEC) に関連するトピック

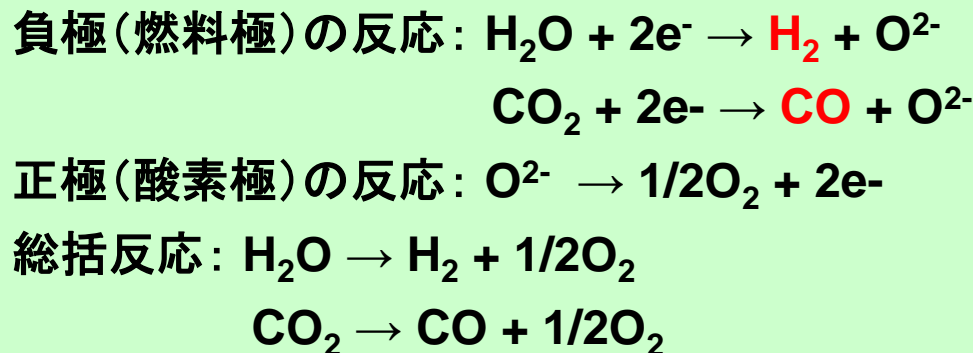
- ・ **共電解による合成ガスの製造** (負荷変動対応など)
- ・ **【Power to Methane】 共電解による電解メタンの製造** (都市ガス利用等)
- ・ **液体燃料製造 ②CO₂由来燃料** またはバイオ燃料 (微細藻類由来を除く) (メタノール、エタノール、ディーゼル、ジェット、DMC、OMEなど)

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

固体酸化物形電解セル(SOEC)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



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

FT用共電解における熱力学的炭素析出条件

表. 熱力学的炭素析出上限温度(°C) (HSC Chemistry 6 で計算)

		原料 H2O/CO2										
		1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
U (%)	70	625	620	610	605	595	590	580	570	555	535	505
	75	645	635	635	630	625	615	610	600	590	580	570
	80	670	665	660	655	650	640	635	630	625	615	610
	85	695	690	685	680	675	670	665	660	655	650	640
	90	725	720	715	710	705	700	695	690	685	680	675
	95	770	765	760	755	750	745	740	735	730	725	725

熱力学的には、H2O/CO2=2.0, 利用率90%の場合、700°Cで炭素が析出

⇒ 800°C付近だと、H2O/CO2利用率90%でも炭素析出を避けられる!?

⇒ 平衡論的に析出しなくても、速度的に出る可能性も

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 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{-CH}_2\text{-}(\text{l}) + 1.5\text{O}_2 ; +660 \text{ kJ(HHV) (1.14 V相当)}$
(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)

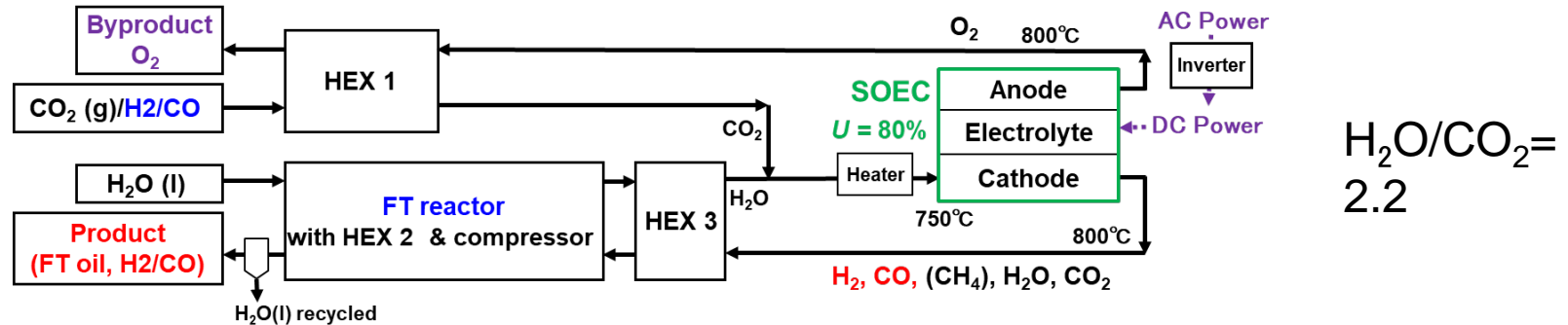
SOEC共電解 + FT合成の理想的な効率 は $1.14/1.34 = 85\%$ (HHV),
 $1.03/1.34 = 77\%$ (LHV)

c.f. 水電解 $1.14/2.00 = 57\%$ (HHV), $1.03/2.00 = 52\%$ (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 1 : 1 MW級プロセスシミュレーション

(H₂/CO外部から供給、SOEC部 $U = 80\%$, FT部CO転化率78%, FT油 : C₁₂H₂₆)

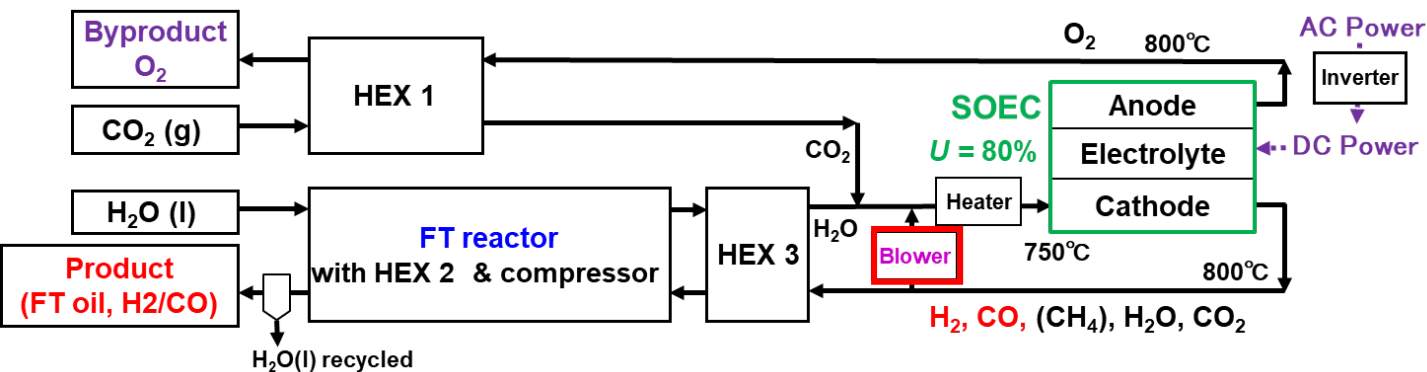


	入力	出力	AC効率 (インバータ効率95%)
電解部 (1.366 V x 電流)	1000 kW(dc)	967 kW (LHV)	92% (DC 97%-LHV)
H ₂ /CO入力 (LHV)	138 kW		
合成ガス圧縮機 (30 bar)	54 kW		
プレヒータ	12 kW		
副生H ₂ /COによるμGT発電 (効率30%)		70 kW	
FT油 (C ₁₂ H ₂₆ (l)) (CO転化率78%)		630 kW (HHV) 584 kW (LHV)	53% (DC 55%) 49% (DC 53%)

- Ni酸化防止用H₂/COを外部から供給する場合、FT油製造効率は53% (HHV)
- FT合成部のCO転化率が向上すると、さらに効率上昇

調査結果 2 : H₂/COリサイクル効果とSOEC性能評価手法

Ni電極酸化防止用H₂/CO高温ガスリサイクルの効果



・ H₂/COを10%程度 H₂O/CO₂ガスに混ぜる必要(負極Niの酸化防止等)

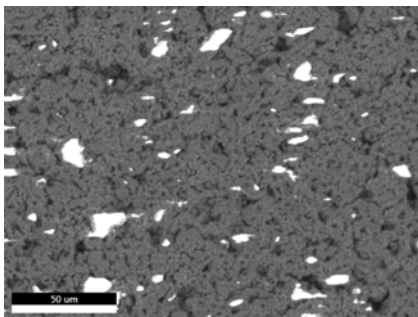
・ 高温負極排ガスの一部をブロワ等でリサイクル

・ SOFC用ブロワを適用する場合、FCよりガス密度が低く、H₂/COの漏れ等課題はあるが、SOECに適用可能性あり

- ・ ワンパスSOECに対し、**高温H₂/COリサイクル利用で、FT油製造効率は8 pt向上し、効率61% (HHV)の見込み。**
- ・ MW級システムには、**中温(400°C)～高温(800°C程度)のリサイクルが重要になる(低温含め、最適方法の検討必要)**

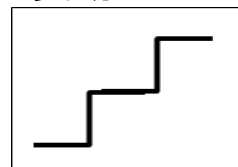
SOEC性能評価手法の高度化

- ①SOEC運転条件における**炭素析出判定法**、②**再エネ対応共電解試験方法を調査**



各種条件で
運転後のセルを
SEM-EDX等で
観察が有効

電力、流量
変動



SOECの性能試験では、**水蒸気を安定に供給する**必要があり、再エネ変動対応で流量を応答よく制御する手法を検討 ⇒ kW級スタック性能

まとめ： SOECによるFT用合成ガス製造技術の可能性と課題

H₂/CO= 2.0付近の合成ガスをSOECで製造する際、

- ・ FT反応熱を水蒸気発生に利用することで、共電解効率約97%が期待
- ・ 再エネ電力からのFT油製造効率~ 61% (HHV)

課題

- ①システムの的に、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 ⇒ 回避方法
(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
(蒸気の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。