#### 2025年度 JPECフォーラム

## 【17】合成燃料研究開発における JPEC基盤技術研究所の取り組み ~SOEC共電解による合成ガス製造と次世代FT触媒設計~

#### 2025年5月13日

#### JPEC 合成燃料技術開発本部

一禁無断転載·複製 ©JPEC 2025-

1

## 基盤技術研究所における液体合成燃料製造開発の概要

## <u>J96C</u>

## ◆取組み概要 効率的な液体合成燃料製造を目標に、水とCO2の共電解による合成ガス製造、FT反応での液体燃料への転換、 両技術を組み合わせた液体燃料一貫製造プロセスの研究開発、ならびに合成燃料利用技術の研究開発 ◆課題・目標など 【共電解】運転方法、製造能力及び基本特性の把握、高温・高濃度CO2共存下での 電解セル、スタックの安定性・耐久性、スケールアップ 【FT合成】液体燃料収率の向上 (既存触媒での合成反応比較) 【一貫製造】エネルギー投入量の削減 【燃料利用】合成燃料の特徴把握・規格適合性(分析技術)、燃焼技術(特性)



## 基盤技術研究所における液体合成燃料製造開発の概要

## <u>J96C</u>

#### ◆課題解決のために・・・



#### 基盤技術研究所の設備

- ・セル電解評価装置
- ・2kW級スタック電解評価装置
- ·全自動触媒評価装置
- ・2kW級FTベンチ
- ・原料ガスボンベ庫
- ・分析装置(GC、HPLC)
- ・ガス設備監視盤(CO、H<sub>2</sub>等の監視)
  など



3

発表内容

<u>J96C</u>

## ◆ SOEC共電解の研究開発

## 渡邉副主任研究員

- ◆ FT合成における触媒粒子径の影響 鈴木研究員
- ◆ FTベンチ装置による液体合成燃料製造検討
  教蓮副主任研究員
- ◆ FT合成燃料の性状分析

#### 大山副主任研究員

## SOEC共電解の研究開発



## 2025年5月13日 JPEC 合成燃料技術開発本部 渡邉治彦

1.背景(1/2)

<u>J96C</u>

#### SOEC(固体酸化物形電解セル)電解技術

- 実用化段階にあるアルカリ水電解、固体高分子型水電解(約2.0V)と比較して、 SOEC電解は低い動作電圧(約1.3V)で運転が可能であり、水素製造を高効率で 行うことが可能なデバイスとして期待されている
- 水蒸気にCO₂を共存させることで、ワンデバイスで合成ガス(H₂+CO)の製造が可能

#### 電気分解手法



1.背景(2/2)

<u>J9@C</u>

#### e-fuelの製造には、水素(H<sub>2</sub>)と一酸化炭素(CO)が必要不可欠



より効率的な合成ガス製造ができる可能性



#### これらの課題の解決ため、評価装置を用いて検討を実施



**J**Pec



\*1 SOEC(固体酸化物形電解セル) \*2 セル電解評価装置には気化器無し



<sup>10</sup> 



11

- ✓ SOEC共電解の基本特性及び、平衡組成通りの合成ガス製造能力を確認
- ✓ シーケンス運転による熱サイクル数50回の耐久性を確認
- ✓ スタック電解評価装置を用いて、安定した共電解運転方法を確立
- ✓ 各評価装置の結果から一貫製造運転における共電解条件を検討し、 SOEC電解モジュール試験機での安定した合成ガス製造に貢献

## FT合成における触媒粒子径の影響



## 2025年5月13日 JPEC 合成燃料技術開発本部 鈴木 星哉

- 1. 目的
- 2. 実験
- 3. 結果と考察
- 4. まとめ

1.目的
 2.実験
 3.結果と考察
 4.まとめ



**J**Pec



#### ●FT触媒:Co/SiO<sub>2</sub>

- ✓ 低温でのFT合成のため、ガス選択性が低く、液体収率が高い
- ✓ 工業規模検討のため、一般的な触媒を選定

#### ○二元機能触媒: Pt/ゼオライト

- ✓ 生成したワックス(C20+)を分解し、液体収率向上
- ✓ 白金の水素化能により、ゼオライトの劣化抑制



# 液体収率向上のための実証用ハイブリッド触媒の準備(ペレット化検討) 触媒粒子径の最適化・・・本日発表 FT触媒と二元機能触媒を組み合わせたハイブリッド触媒の最適化 2kW、10kW級FTベンチを想定した触媒設計 各種反応条件(圧力、温度変化等)でのFT触媒及びハイブリッド触媒の評価 反応速度式構築へのデータ採取









発表内容

目的
 実験
 結果と考察
 まとめ

実験条件

<u>J9@C</u>



発表内容

1. 目的 2. 実験 3. 結果と考察 4. まとめ

## **JPeC**

#### ✓ 小粒子径ほど高CO転化率<sup>1)</sup>

→小粒子径ほど外表面積が多く、細孔内へのガス拡散の影響が少ないためと考えられる





J2C



#### 次に小粒子径において、ハイブリッドにした際の評価を実施

- ✓ 230℃では二元機能触媒の効果が明確に確認できなかった
- ✓ 240℃ではC20+(ワックス)が分解され、C5-9の炭化水素の選択性が高くなった。また、分解による C1-C4ガスの増加は見られなかった



発表内容

1.目的 2.実験 3.結果と考察

4. まとめ

**J**Pec

#### ✓ 小粒子径ほど液体収率が高いことが分かった →高CO転化率、低メタン選択性

✓ ハイブリッド触媒で更に液体収率が向上することを確認した →ワックス(C20+)の分解、分解に伴うC1-C4ガスの増加無し

> 以下触媒を実証用ハイブリッド触媒として設計・工業規模での製造を実施			
触媒組成	15%Co/SiO2 + 1%Pt/ゼオライト + バインダー (1:1:1)	66 6 7 8	
●FT触媒	<b>15%Co</b> /SiO2	1.5mmΦ 💑	
SiO2担体	形状:球形、 <b>粒子径:10µm</b>		
●二元機能触媒	1% <b>Pt</b> /ゼオライト	1.0mmΦ 🔓	
担体	<b>ゼオライト</b> 、粒子径2-3µm	234	
〇形状/サイズ	円柱状:粉体同士の混練物押出による一体成形/0.5mmΦ	0.5mm0	
<u>本ハイブリッド触媒を充填した</u> 日本初のSOEC共電解-FT合成一貫製造ベンチプラントにおいて、合成燃料製造に成功した			

## FTベンチ装置による液体合成燃料製造検討



#### 2025年5月13日 JPEC 合成燃料技術開発本部 教蓮亨

## 1.目的

2.2 k W級FTベンチ装置概要

3.実験条件

4.触媒粒子径変更による結果

目的① 2kW級FTベンチでのスケールアップ検討



・マイクロ評価装置の結果を基に2kW級FTベンチ装置にて評価を実施・装置のスケールアップ(10kW級@産総研)へ繋げる

2022年6月~



マイクロ触媒活性評価装置 JPEC基盤研究所(新木場)



2024年8月~



2kW級FTベンチ試験機 JPEC基盤研究所(新木場)

10kW級FTベンチ試験機 産業総合技術研究所(つくば)

液体合成燃料最大化、反応熱コントロール、リアクター差圧が課題
 一貫製造運転に向けた運転方法等、プロセス条件の最適化検討

## 目的②液体合成燃料の製造プロセス最適化

## <u>J9@C</u>



- ・その結果を基にスケールアップした場合の影響を検証
- ・まずは高CO転化率、低CH4選択性の条件を探して効率的な合成燃料生成を目指す

#### 装置仕様と実験条件

- <u>2kW級</u> (1)触媒層の長さ:**1300mm**(触媒容量810ml=約500g)
- <u>FTベンチの仕様</u> (2)反応管内径: 28mm
  - (3) 反応管加熱方法:熱媒体油システム(最大制御温度:350℃)
  - (4)使用ガス: H2、CO、CO2、N2、Ar、Air
    (電解合成ガスの未反応CO2を想定して一部使用)
  - (5) ガス分析:オンラインGC (マイクロ(4ch)システム)
  - (6)生成油分析:FID、GC-MS

#### <u>実験条件</u>

(1)還元前処理:H2=150NL/h、350℃、6h

(2)反応条件	圧力(MPa)	温度(℃)	GHSV(1/h)	H2/CO比
(つ) 缶巾市甘	0.85	220~240	1650	2.0

(	3	)角	婋
			-

No.	触媒径 (平均)	FT触媒	二元機能触媒
1	1.6mm	33%Co	
2	1.6mm	15%Co	$Pt/SiO_2.AlO_3$
3	0.8mm		
4	0.011111		
5	0.5mm	15%00	FUUST
6			_

#### ①FT触媒のCo担持量変更による影響調査

② (マイクロ評価装置の結果を基に)

FT触媒の平均粒子径変更による影響調査 ※粒子径を小さくした際の差圧も検証 (次スライド)

## 差圧の検証

<u>J9@C</u>



## Co担持量の検証

反応熱制御

2kW級実証初期はマイクロ評価装置(触媒層30mm)の結果から高CO転化率を狙って 33%Co担持FT触媒を使用

#### しかし触媒層1300mmの2kW級では

→反応熱除去が十分に行われず急激な**ホットスポットの発生**で運転制御が難しい

→所定の温度まで昇温できない

(二元機能触媒が機能する230℃以上目標)

運転開始~平均温度安定までに要した時間(Day)				
充填触媒 220℃ 230℃ 240℃				
33%Co+SA(1.6mm)	31	昇温不可	昇温不可	
15%Co+SA(1.6mm) 5 18 46				

→Co担持量を33%→15%へ減少させることで発熱を抑える



#### 触媒粒子径の反応性への影響①

<u>J96C</u>



・粒子径を小さくするとCO転化率↑、CH4選択性↓で液体収率↑ ・二元機能触媒はCH4選択性には影響少ない傾向(粒子径の影響が大きい)

#### 触媒粒子径の反応性への影響②

## <u>J9@C</u>



#### 2kW級FTベンチ装置(触媒層1300mm=約500g)での実験では

①33%→15%へCo担持量を落としたFT触媒では反応による発熱を抑えられ230℃以上の温度域まで昇温できるようになった

- ②15%Co触媒では粒子径が小さいほど、CO転化率↑、CH4選択性↓、連鎖成長性↑ となった
- → (マイクロ評価装置と同じく) メタネーションが起きやすい細孔内拡散が減少し、C2以降 の連鎖成長が起きやすい触媒外表面の割合が増えた影響と思われる



細孔の奥ほどH2過多になり易い =メタネーションが起きやすい

M. Peacock · J. Paterson · L. Reed · S. Davies · S. Carter · A. Coe · J. Clarkson Topics in Catalysts (2020) 63:328-339

2kW級での運転知識を活かし、10kW級ベンチにおいて、 日本初のSOEC共電解-FT 一貫製造運転を達成した

## FT合成燃料の性状分析



2025年 5月13日 JPEC 合成燃料技術開発本部 大山信雄

## 1. 背景

- 2. 合成燃料分析法の検討
- 3. まとめ

## 1. 背景

2. 合成燃料分析法の検討
 3. まとめ

背景

<u>J96C</u>

#### FT合成燃料の炭素数分布(詳細組成)を精度良く迅速に分析し、FT合成触媒の開発や 燃料品質・燃焼性評価に貢献



課題

#### 液体燃料の分析法はあるが、適用範囲が限られておりFT合成油(Wax含む)全体の 詳細な組成分析方法は確立されていない

## 1. 背景

2. 合成燃料分析法の検討
 3. まとめ





42

## 合成燃料分析法の検討②: FT合成軽質成分(分析法比較)

<u>J96C</u>

#### 同一試料による組成分析法比較: ガソリン全成分 (PONA) vs GC-MS





#### ガソリン全組成部分析(PONA)はFT合成油分析に適用できないことが分かった GC-MSおよびGC-FIDを組み合わせて、新たにFT合成油用同定テーブルを作成

## 合成燃料分析法の検討③: FT合成軽質成分(分析時間短縮) JPEC

分析方法の最適化:測定条件の見直し

項目	全成分(PONA)	GC-MS	GC-FID
注入口温度(℃)	250	320	320
カラム(m)	102	102	30
注入量(µL)	0.2	1.0	0.2
分割比	130:1	150:1	120:1
カラム(極性)	微+無	微+無	ф
キャリアガス	ヘリウム	ヘリウム	ヘリウム
分析時間(h)	3.0	5.5	1.5

#### ガスクロ分析条件

軽質分は、GC-MSで解析することでFT合成油用同定テーブルを作成、 カラム選定および分析条件を検討することで分析時間の短縮になった



従来の燃料油組成分析では

#### 分析方法がなく、高分子成分を溶解しGCに注入する必要がある



#### 重質分を、二硫化炭素にて適切な量で希釈溶解し、注入直前まで80℃加温しGC注入することで C95までの分析が可能となった

46

#### 軽質分+重質分の分析結果を、重量比で合算することにより全体の炭素分布(組成)を確認できた



## 1. 背景

2. 合成燃料分析法の検討

3. まとめ

#### 従来の燃料油組成分析

項目	分析方法	問題点	FT生成物分析可否
ガソリン(C5~C14)	GC-PONA(JIS-K2536-2)	既存テーブル同定不十分	△(一部)
JET・軽油	HPLC (JPI-5S-49)	芳香族タイプ分析	△(一部)
重質油(Wax)	なし	—	—

#### 石油製品向け従来分析法はFT合成油の組成分析に適用できないことが判明



#### 確立後のFT反応生成物分析

項目	分析方法	解決方法
軽質成分	GC-FID+MS	同定テーブルの作成
重質成分	GC-FID+MS	希釈溶解方法の確立

## FT合成油の組成分析法を確立した

## 謝辞

## 本研究は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合 開発機構(NEDO)の委託事業として行った成果である。 ここに謝意を表する