

Synthetic fuels (e-fuel)

Fri. Oct 31, 2025 1:00 PM - 4:45 PM JST | Fri. Oct 31, 2025 4:00 AM - 7:45 AM UTC Room-E(3FChouou)

[2E09-19] Synthetic fuels (e-fuel)

Chair:

Masaomi Amemiya(Japan Petroleum Energy Center) 13:00~13:45

Kazuhiro Sato(Cosomo Oil Co.

Ltd.) 14:00~15:15

Qingxin Jia(Idemitsu Kosan Co.

Ltd.) 15:30~16:45

◆ Japanese

1:00 PM - 1:45 PM JST | 4:00 AM - 4:45 AM UTC

[2E09]

Research and development activities of synthetic liquid fuels at NEDO

○OSAMU SADAKANE¹ (1. New Energy and Industrial Technology Development Organization)

1:45 PM - 2:00 PM JST | 4:45 AM - 5:00 AM UTC

break

◆ Japanese

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[2E10]

Solid Oxide Electrolysis Cell Performances and Challenges for Synthetic Liquid Fuel Production

○Yohei Tanaka¹, Katsuhiro Yamaji¹, Naoki Takada¹, Po-Chih Kuo¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

◆ Japanese

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[2E11]

Syngas Production for FT Reaction via SOEC Co-electrolysis

○Haruhiko Watanabe¹, Hideki Nojo¹, Tomohiro Konishi¹, Yohei Tanaka², Takehisa Mochizuki², Minoru Nakagawa² (1. Japan Petroleum and Carbon Neutral Fuels Energy Center, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

◆ Japanese

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[2E12]

Direct CO₂ Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalyst supported on samarium oxide

○aoha uchida¹, hayato yoshida¹, masataka uchino¹, atushi omori¹, kimiki gotou¹, hong ye¹, keigo tashiro², sigeo satokawa¹ (1. seikei university, 2. shizuoka university)

◆ Japanese

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[2E13]

Effect of crystal structure of iron carbide catalysts on direct CO₂ Fischer-Tropsch synthesis

○Daisuke Komizu¹, Akihide Yanagita¹, Hong Ye¹, Keigo Tashiro², Shigeo Satokawa¹ (1. Seikei University, 2. Shizuoka University)

◆ Japanese

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[2E14]

Catalytic Reforming Reactivity for Efficient Use of Tail Gas from FT Synthesis"

- Kazuma Furuya¹, Shinnosuke Okamoto¹, Motoya Hatsuzawa¹, Kensuke Izutani¹, Hong Ye¹, Shigeo Satokawa¹ (1. Seikei University)
-

3:15 PM - 3:30 PM JST | 6:15 AM - 6:30 AM UTC

break

 Japanese

3:30 PM - 3:45 PM JST | 6:30 AM - 6:45 AM UTC

[2E15]

Co catalysts derived from perovskite for direct Fischer-Tropsch Synthesis from CO₂

- Taisei Fukaya¹, Sakai Motomu^{1,4}, Masahiko Matsukata^{1,2,3} (1. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 2. Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda University, 3. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, 4. Faculty of Advanced Science and Engineering, Waseda University)
-

 Japanese

3:45 PM - 4:00 PM JST | 6:45 AM - 7:00 AM UTC

[2E16]

Effects of bifunctional catalyst on FT synthesis in fixed bed reactor

- Naoki Amitani¹, Yasushi Wakushima¹, Takehisa Mochizuki² (1. Japan Petroleum and Carbon Neutral Fuels Energy Center, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
-

 Japanese

4:00 PM - 4:15 PM JST | 7:00 AM - 7:15 AM UTC

[2E17]

Investigation of liquid synthetic fuel production by FT bench plant (part 2) evaluation for the influence of reaction condition

- TORU KYOREN¹, KOU SATO¹, NOBUO OYAMA¹, REIKO SEKIZAWA¹, MASAOMI AMEMIYA¹ (1. Japan Petroleum and Carbon Nutral Fuels Eney Center)
-

 Japanese

4:15 PM - 4:30 PM JST | 7:15 AM - 7:30 AM UTC

[2E18]

Investigation of liquid synthetic fuel production by FT bench plant (part 3)**Evaluation of industrially produced catalysts**

- Masaomi Amemiya¹, Toru Kyoren¹, Kou Satou¹, Reiko Sekizawa¹, Seiya Suzuki¹, Nobuo Ooyama¹ (1. Japan Petroleum and Carbon Neutral Fuels Energy Center)
-

 Japanese

4:30 PM - 4:45 PM JST | 7:30 AM - 7:45 AM UTC

[2E19]

Optimization of post-processing for conversion of FT synthetic crude oil to base material for kerosene and diesel fuel.

- Natsuki Hamada¹, Kazuhito Sato¹, Yoshihiro Itsuka¹, kenichi Okamoto², Noriaki Ohmori², Hiroshi Kisai², Akio Imai², Mitsunori Tabata² (1. Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Japan Petroleum and Carbon Neutral Fuels Energy Center)
-

NEDOにおける合成燃料の技術開発に関する取り組みについて

(国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構) ○定兼 さだかね おさむ 修

1. はじめに

2015年に採択された「パリ協定」に基づく我が国の地球温暖化に対する取り組みとして、政府は、2020年10月に「2050年までに実質カーボンニュートラルを目指す」との方針を表明し、2020年12月には、温暖化対策に対する従来の発想を転換し、積極的に産業構造や社会経済の変革をもたらし、次なる大きな成長に繋がっていく、「経済と環境の好循環」を目指す産業政策として、「カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」を策定した。2050年カーボンニュートラル実現は極めて困難な課題であり、これまで以上に地球温暖化問題の解決に貢献できる非連続なイノベーションが求められている。

2050年カーボンニュートラルを目指す上での取り組みの中の一つとして、“カーボンリサイクル”が挙げられる。カーボンリサイクルは、CO₂を資源として捉え、有効活用しようとする技術であり、カーボンニュートラル社会を実現するためのキーテクノロジーである。政府が策定したカーボンリサイクルロードマップでは、化学品、燃料、鉱物等の主要分野含め、多岐に渡っている（図1）。

NEDOにおいては、現在、カーボンリサイクル技術の研究開発の取り組みに着手しており、また、2022年度からは、グリーンイノベーション（以下、GI）基金事業の一つとして取り組みを始めた。これらの内、液体合成燃料を中心に取り組みの概要を紹介する。

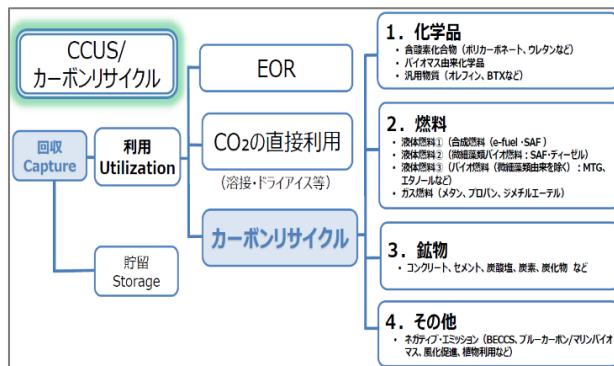


図1 CCUS/カーボンリサイクル

（出典：経済産業省、カーボンリサイクルロードマップ）

2. 合成燃料製造技術

カーボンリサイクル分野の内、化学品や燃料でのカーボンリサイクル技術として、CO₂と（再生可能エネルギー由来の）水素を原料とし、炭化水素類を製造する技術が挙げられる。

この内、液体合成燃料の製造プロセスとしては、大きくはFT（Fischer-Tropsch；フィッシャー・トロプシュ）反応経由とメタノール合成経由の2つが知られている。

いずれの反応経路でも原料となるのは、COと水素より成る“合成ガス”である。この合成ガス製造では、従来の触媒反応である逆シフト反応（CO₂→CO）の他に、電気分解技術を用いたCO₂電解（CO₂→CO）や、CO₂電解にて水も一緒に反応させて一気に合成ガスを製造する共電解などの技術開発が進められている（図2）。



図2 合成燃料製造の主なプロセス

3. NEDOにおける取り組み概要

合成燃料の商用化に向けたロードマップでは、製造プロセスの技術開発に関して記載されている（図3）。製造プロセス技術開発としては、2つあり、高効率な大規模FT合成プロセスおよび次世代FT合成プロセスである。これらのプロセス開発を2020年代に取り組み、商用化を2030年代前半までに目指すことを掲げている。

NEDOにおいては、高効率な大規模FT合成プロセスの開発を、GI基金事業にて実施しており、次世代FT合成プロセスの開発は、交付金事業にて実施している。

高効率な大規模FT合成プロセスの開発では、既存技術として知られている逆シフト反応とFT合成反応を利用し、これら反応プロセスの組み合わせにて、大規模な一貫製造プロセスを開発すること目的にしている。

一方、次世代FT合成プロセスの開発では、将来の製造コストダウンとなると考えられる電解技術とFT合成を組み合わせた一貫製造プロセス等を開発すること目的にしている。

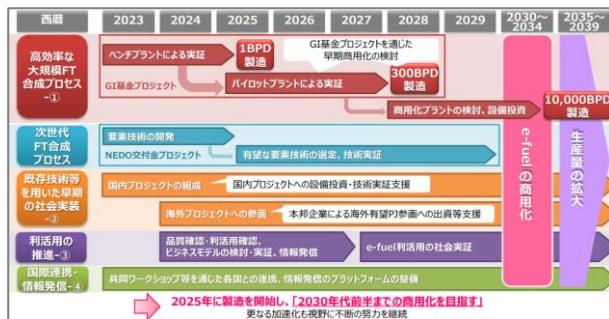


図3 合成燃料(e-fuel)の商用化に向けた
ロードマップ(改定版)

(出典：経済産業省、合成燃料（e-fuel）の導入促進に
向けた官民協議会 2023年中間とりまとめ)

4. グリーイノベーション基金事業での取り組み

液体合成燃料製造プロセス開発は、GI基金事業プロジェクトの内、「CO₂等を用いた燃料製造プロセス開発プロジェクト」の一つとして実施している。実施者は、ENEOS株式会社にて、2022年度より事業を開始している。

本事業では、CO₂と（再生可能エネルギー由来）水素を原料に、逆シフト反応とFT合成反応を組み合わせ、FT合成反応より得られた合成粗油をアップグレーディングにて、各種燃料製品を製造する一貫製造プロセスの開発を進めている（図4）。

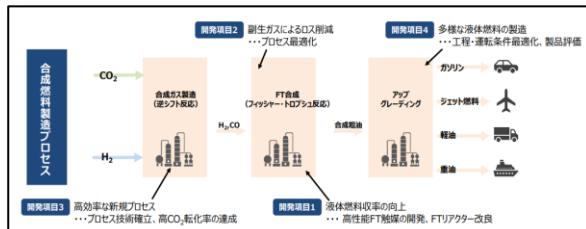


図4 GI基金事業「CO₂からの合成反応を用いた高効率な
液体燃料製造技術の開発」での取り組み概要
(出典：NEDO-HP「GI基金/ENEOS事業戦略ビジョン」)

次に今までの進捗状況について紹介する。製造量1BD（約159L/日）の一貫製造ベンチプラントをENEOS株式会社中央技術研究所内に建設・設置工事を進め、2024年6月に完成した。その後、試運転を経て、2024年9月より実証運転を開始した（図5）。

実証運転にて得られた合成燃料は、車両走行実証として、2025年4月より大阪関西万博でのシャトルバスへの合成軽油の提供（写真1）や、会場内の来賓・関係者向け車両への合成ガソリンの提供を行った。



図5 合成燃料ベンチプラント
(出典：ENEOS)



写真1 合成燃料の車両走行実証/シャトルバス
(出典：ENEOS)

5. 交付金事業での取り組み

次世代FT合成プロセスの開発として、交付金事業「次世代FT反応と液体合成燃料一貫製造プロセスに関する研究開発」として2020年度より開始している（第1期は2024年度に終了し、2025年度より第2期を開始した）。実施者は、カーボンニュートラル燃料技術開発センター（JPEC）他、11事業者の产学体制となっている。

本事業では、FT合成反応での合成燃料製造を前提に、技術開発として、次の3項目がある。①次世代FT反応の研究開発、②再エネ由来電力を利用した液体燃料製造プロセスの研究開発、③SOEC共電解実用化の研究開発。

これらの項目にて、将来の製造コストダウンにつながると考えられる合成ガス製造のための電解技術の開発と、これとFT合成反応を組み合わせた一貫製造プロセスの開発、そして、合成ガス(CO+H₂)ではなく、CO₂とH₂からの直接FT合成反応の開発等を進めている（図6）。

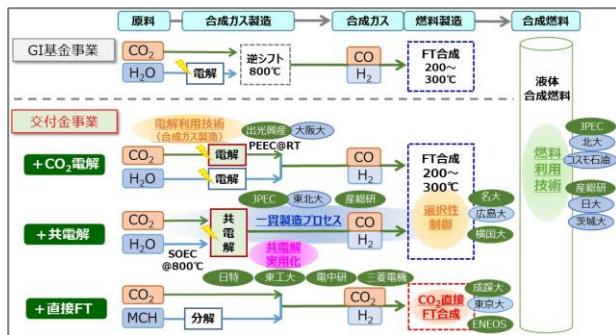


図6 交付金事業での取り組み概要
(出典: 経済産業省、第3回 合成燃料(e-fuel)の導入促進に向けた官民協議会資料)

次に現在までの進捗状況について紹介する。FT反応用原料となる合成ガスを水とCO₂から一段にて製造するSOEC共電解システムとFT合成反応を組み合わせた一貫製造ベンチプラントを(国研)産業総合技術研究所・つくば西事業所研究施設内に建設・設置工事を進め、試運転を経て、2024年秋より実証運転を開始した(図7)。合成燃料製造量は約3L/日である。

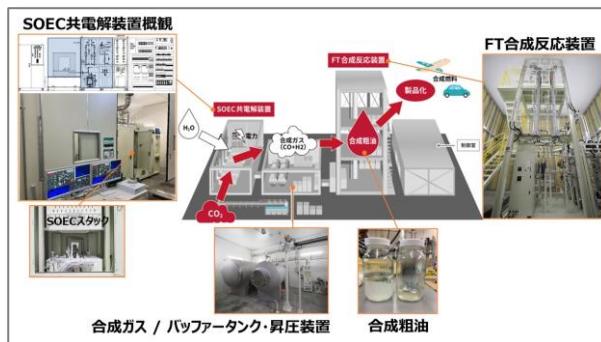


図7 一貫製造(SOEC共電解+FT合成)ベンチプラント
(出典: 産総研、JPEC)

従来のFT合成反応では、炭素数1から20以上の幅広い炭素数分布を有した炭化水素類が生成されることが知られている。本事業では、ガス成分やワックス成分を極力抑制し、液体燃料の収率を高めるべく、FT反応触媒系の開発を進め、FT反応触媒と酸・二元機能触媒をハイブリッド化することで、特にワックス成分の生成を低減した(図8)。

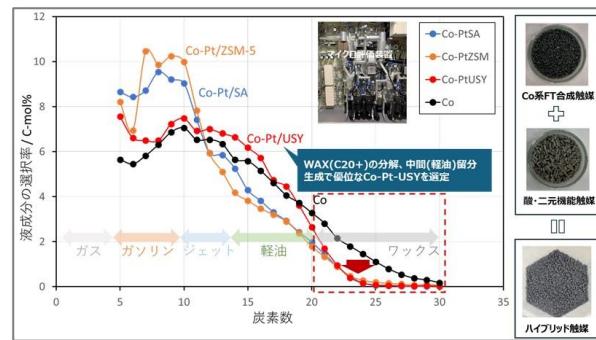


図8 FT合成反応用触媒の開発状況
(出典: 産総研、JPEC)

6. 合成燃料社会実装に向けた取組み

社会実装に向けては、技術開発の他に、サプライチェーンの構築、環境価値設定(CO₂削減効果を評価する仕組みの整備等)、認知度の向上のための国内外への発信等が重要となり、これらに対応するために合成燃料の普及促進に向けた官民協議会である「合成燃料(e-fuel)の導入促進に向けた官民協議会」(現在は、「次世代燃料の導入促進に向けた官民協議会」に改称)が2022年9月に設立され、官民にて普及促進に向けた取り組みが進められている(図9)。

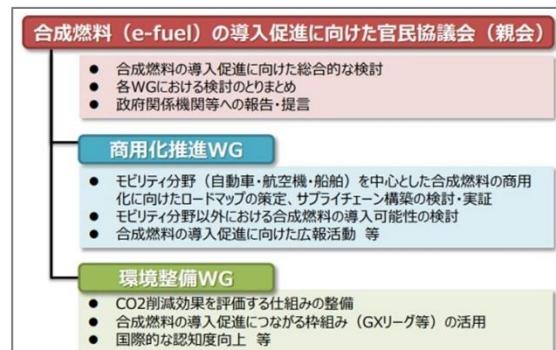


図9 合成燃料に関する官民協議会活動
(出典: 経済産業省、第2回 合成燃料(e-fuel)の導入促進に向けた官民協議会資料)

7. まとめ

2050年カーボンニュートラルを目指す上での取り組みの中の一つであるカーボンリサイクル技術開発として、液体合成燃料の製造技術開発の取組みを行っている。

NEDOとしては、気候変動対策と、サーキュラーエコノミーに貢献すべく、引き続き、合成燃料の研究開発事業の推進とイノベーションの加速化に取り組んでいきたい。

液体合成燃料製造用 SOEC 共電解特性と課題

(産総研) ○田中 洋平・山地 克彦・高田 尚樹・Kuo Po-Chih

1. 緒言

2020–2024 年度にカーボンニュートラル燃料技術センター(JPEC)および筆者らは、NEDO 事業「次世代 FT 反応と液体合成燃料一貫製造プロセスに関する研究開発」にて、高効率な固体酸化物形電解セル(SOEC)と再生可能エネルギーを用いて、水蒸気(H_2O)と CO_2 を同時に電気分解(共電解)させ、水素(H_2)と一酸化炭素(CO)からなる合成ガスを製造し、後段の Fischer-Tropsch(FT)合成反応で液体燃料を製造するプロセスの研究開発を実施してきた。本発表ではこれまで開発してきた合成ガス製造用 SOEC 共電解特性および今後の大型化に向けた設計指針や課題について報告する。

2. 実験方法および数値解析方法

SOEC 共電解特性測定には、固体酸化物形燃料電池(SOFC)用に開発された森村 SOFC テクノロジー社製単セル、6 セルスタック、および 25 セルスタックを使用した。¹⁾ 単セルあるいはスタックを SOEC 共電解スタック評価装置にセットし、燃料極には $H_2O/CO_2/H_2$ を供給し、空気極には空気を供給した。500~1400 時間連続的に共電解を実施し、電圧の上昇率(劣化率)を測定した。また、昨年報告したように再エネ変動を模擬してガス流量と電解電流をサイン波形等で同期させる SOEC 性能評価手法を開発した。

また、10 kW SOEC-FT 合成実証機と同じ 25 セル SOEC モデルを作成し、COMSOL-Multiphysics でスタック内の電流密度分布や温度分布などを解析した。

3. 結果と考察

プロジェクト初期には、SOEC-FT 合成システムのプロセス計算により、FT 合成部の排熱の8割程度を水蒸気発生に利用し、SOEC 合成ガス製造効率 97%

(LHV)が期待できる。¹⁾ SOFC 用のセル、スタックを用いて共電解試験を連続的に行った結果、Table 1 に示すように、現状 825°Cで電圧劣化率 2.0~2.6%/kh が最適であった。これは低温における炭素析出と高温のオーミック抵抗の増加を抑制できたためと考えられる。

Table 1 Co-electrolysis conditions and degradation

| Temp. (°C) | Degradation rate (%/kh) | Observation |
|---------------|----------------------------|--------------------|
| 800 | 3.7 | Carbon deposition |
| 825 | 2.0–2.6 | To be analyzed |
| 850 | 7.2 | No carbon deposit. |

0.6 A/cm² and 70% reactants utilization

また、有限要素法的数値解析により、25 セルスタックの電解電圧を実験値に対し±1%で予測できた。今後は熱中性電圧の 1.35 V 付近で SOEC を設計することが重要であることが分かった。

4. 結言

SOEC 共電解には現状 825°Cおよび原料利用率 70%が最適であることを見出し、JPEC とともに 10 kW 級 SOEC-FT 合成実証試験を円滑に実施し、液体合成燃料を製造できた。今後は SOEC の大面積化などによるスケールアップと耐久性の向上が重要である。

謝辞

本発表内容は、NEDO の委託事業として行った研究成果である。関係各位に感謝申し上げる。

- 1) Tanaka, Y. et al., Co-Electrolysis Performance and Process Analyses for Synthetic Liquid Fuel Production, ECS Trans, 111(6), 1947 (2023).

SOEC 共電解を用いた FT 反応用合成ガス製造について

(カーボンニュートラル燃料技術センター*・産業技術総合研究所**)

○渡邊 治彦*・能星 英喜*・小西 友弘*・田中 洋平**・望月 剛久**・中川 実徳**

1. 緒言

カーボンニュートラル燃料技術センター (JPEC) と産業技術総合研究所 (産総研) は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) からの委託事業として、共電解と FT (フィッシャー・トロプシュ) 反応を組み合わせた液体合成燃料一貫製造プロセスに関する研究開発¹⁾ を 2020 年度より開始した。

液体合成燃料の製造は、高温水蒸気と CO₂ を固体酸化物形電解セル (SOEC) 共電解装置にて、水素 (H₂) と一酸化炭素 (CO) の組成比が 2 前後の FT 反応用合成ガスに転換し、これを連続的に FT 反応装置に供給する一貫製造ベンチプラントにより行った²⁾。本報では、SOEC 共電解において電解温度を変化させた時の電圧の差異と、原料中の CO 供給の有無が共電解に与える影響について調べた結果を報告する。

2. 実験

Fig. 1 に産総研に設置した SOEC 共電解装置の外観を示す。



Fig. 1 SOEC 共電解装置の外観

本研究における FT 反応用合成ガス製造は、電気炉内に SOEC スタック (日本特殊陶業提供) を設置した 2 機の共電解装置に、高温水蒸気 (H₂O) と CO₂ を同時に供給することにより行った。セル電流密度、原料利用率は同一条件とし、電解温度を変化させ (1 号機 : 800 °C、2 号機 : 825 °C)、共電解に与える影響を比較した。

また、原料供給時には燃料極の酸化防止のため、供給する H₂O 流量の約 10% に相当する H₂ を添加した。SOEC の運転温度域における逆水性ガスシフ

ト反応 (CO₂ + H₂ ⇌ CO + H₂O) を考慮して、初期から CO を供給する条件でも共電解を行い、合成ガス製造への影響を調べた。

3. 結果と考察

Fig.2 上段に、温度条件を変化させた際の SOEC スタックの電圧変化を示す。825 °C で運転した 2 号機は、800 °C で運転した 1 号機に比べて電圧が低く、これは温度上昇に伴い起電力が低下し、かつ活性化過電圧が下がったことに起因すると考える。

また、原料供給に CO を混合させた際の影響については、Fig.2 左下に示すように、電圧および合成ガス製造量に顕著な変化は認められなかった。さらに、Fig.2 右下に示すオンライン GC による合成ガス組成分析においても、組成および H₂/CO 比に有意な変化は見られなかった。

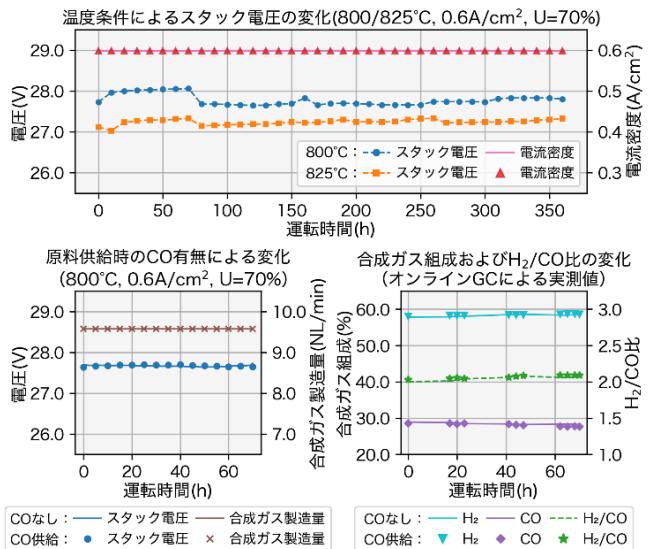


Fig.2 SOEC スタックの電解温度と CO 供給が電圧特性および合成ガス製造に与える影響

4. 謝辞

本発表は、NEDO の委託事業によるものであり、ここに謝意を表する。

1) NEDO CO₂ からの液体合成燃料の一貫製造プロセス技術の研究開発に着手(2021/2)
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101410.html

2) NEDO 固体酸化物形電解セル (SOEC) 共電解を用いた国内初となる液体合成燃料の一貫製造ベンチプラントが完成(2024/12)
https://www.nedo.go.jp/news/other/ZZEV_100041.html

酸化サマリウム担持コバルト触媒による CO₂ 直接 FT 合成

(成蹊大*・静岡大**) ○内田 うちだ あおは よしだ はやと うちの まさたか
大森 おおもり 悅史*・後藤 ごとう きみき いえ ほん たしろ けいご さとかわ しげお
碧葉*・吉田 あおは はやと うちの まさたか
洪*・田代 いえ ほん たしろ けいご さとかわ しげお
幡翔*・内野 はやと うちの まさたか
啓悟**・里川 さとかわ しげお
壮貴*・重夫*

1. 緒 言

カーボンニュートラル社会の実現に向けた取り組みとして、CO₂ を炭素資源とした合成燃料 (e-fuel) の活用が期待される。CO₂ から液体燃料を合成する手法として、逆水ガスシフト (RWGS) 反応とフィッシャー・トロプシュ (FT) 合成反応を組み合わせた連続反応プロセスが注目されている^{1,2}。しかし、RWGS 反応は吸熱反応であるのに対し、FT 合成反応は発熱反応であるため、反応温度帯が乖離している。したがって、両反応を効率よく進行させるためには 2 つの反応器の温度を別々に制御する必要があり、エネルギーを浪費する。そこで、1 つの触媒上に RWGS 反応と FT 合成反応の活性点を構築し、CO₂ から直接液体燃料を合成できる触媒の開発が求められている。コバルト触媒は FT 合成反応において長鎖炭化水素を選択性的に合成できるが、RWGS 反応における活性は非常に低い。本研究では、RWGS 反応用の活性サイトを提供する塩基性希土類酸化物と FT 合成反応用のコバルト金属を併用することで、単一触媒上に両反応の活性サイトを有する触媒の開発を試みた。

2. 実験

各希土類金属硝酸塩水溶液を原料とした共沈法により酸化ランタン (La₂O₃)、酸化サマリウム (Sm₂O₃) 担体を調製した。コバルト触媒は、希土類酸化物担体に含浸法を用いて調製し、担持コバルト量を 10 wt% とした。触媒活性は高圧固定層流通式反応器を用いて評価した。0.3 g の触媒粉末を 4 g の石英砂で希釈して反応管に充填した。400 °C で 2 時間、H₂/N₂=1/4 のガスを流して還元したのち、反応ガス (H₂/CO₂/N₂=2/1/2) を 0.8 MPa(a)、300 °C で 120 mL min⁻¹ の流量で 5 時間流通して触媒を安定化させた。その後、反応ガス流量を 30 mL min⁻¹ に減らして触媒性能を評価した。出口ガス組成は TCD 検出器付きガスクロマトグラフ (Agilent 990MCGC) を用いて分析した。

3. 結果および考察

Fig. 1 は、300 °C における Co/SiO₂、Co/α-La(OH)₃、Co/Sm₂O₃ 上の CO₂ 転化率と生成物選

択性を示す。La₂O₃ は空気中で保持すると時間の経過とともに La(OH)₃ へと変化したため、触媒としては Co/α-La(OH)₃ として表記する。標準的な FT 触媒である Co/SiO₂ に比べて、希土類金属酸化物を担体として使用することで、CH₄ の選択性が大幅に低下し、C₂~C₄、C₅₊, others の選択性が向上した。注目すべきは、Co/Sm₂O₃ であり、CO₂ 転化率は 15 % と低いが、C₅₊, others を約 50 % まで向上した。この触媒活性の違いを明らかにするため、担体に対する CO₂-TPD 測定を実施した。その結果、α-La(OH)₃ は 750 °C 付近に CO₂ 脱離ピークが確認されたが、Sm₂O₃ は 350 °C 付近に脱離ピークが確認された。したがって、反応温度域付近で CO₂ が脱離する CO₂ 吸着強度が、CO₂ 直接 FT 合成 (CO₂-FT) 反応の活性に影響を与えることが示唆された。

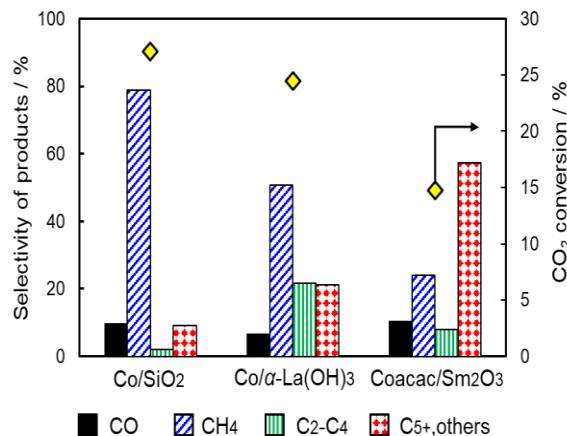


Fig. 1 CO₂ conversion and product selectivity for CO₂-FTS over Co/SiO₂, Co/α-La(OH)₃, and Co/Sm₂O₃ catalysts at 300 °C.

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研究成果である。ここに謝意を表する。

-
- 1) S, Harada. *et al.*, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **2022**, 65(6), 233-243.
 - 2) K, Tashiro. *et al.* *ChemCatChem.*, **2024**, 16(17), e202400261.

炭化鉄触媒の結晶構造が CO₂ 直接 FT 合成反応に与える影響

(成蹊大*・静岡大**) ○小水 大輔*・柳田 晃秀*・叶 いえ ほん・
たしろ けいご さとかわ しげお
田代 啓悟**・里川 重夫*

1. 緒言

触媒反応による二酸化炭素(CO₂)の液体燃料への変換はカーボンニュートラル社会の実現に向け重要な技術である。CO₂から液体燃料を直接合成する触媒反応として、鉄系触媒を用いたCO₂直接 Fischer-Tropsch 合成(CO₂-FTS)反応が知られている。CO₂-FTS 反応用鉄系触媒では、主に酸化鉄をベースとした触媒が用いられ、反応雰囲気で形成される四酸化三鉄(Fe₃O₄)と炭化鉄の一種である χ -Fe₅C₂がそれぞれ逆水性ガスシフト(RWGS)反応と Fischer-Tropsch 合成(FTS)反応の活性点となり、触媒系内でRWGS 反応と FTS 反応が逐次的に進行するとされている。¹⁾

一方、当研究室ではシュウ酸鉄二水和物をCO気流下で熱処理する方法で炭化鉄触媒を調製している。この方法で微量のアルカリ添加が液体炭化水素の収率を高めることを報告した。²⁾試験前後の触媒のXRD パターンからは炭化鉄(θ -Fe₃C、 χ -Fe₅C₂)相のみが確認された。そこで本研究では、ほぼ单一相の炭化鉄である χ -Fe₅C₂および θ -Fe₃Cをそれぞれ調製し、RWGS 反応性ならびに FTS 反応性を評価することで、CO₂-FTS 反応に及ぼす炭化鉄構造の影響を調査した。

2. 実験

触媒調製および反応試験は固定層流通式反応器を用いて行った。シュウ酸鉄二水和物と希釈材の石英砂を混合し反応器に充填後、30%CO/N₂ガス気流下で4 h、350 °Cまたは500 °Cで熱処理することで炭化鉄触媒(χ -Fe₅C₂、 θ -Fe₃C)を調製した。比較用の酸化鉄触媒(Fe₃O₄)については、FeC₂O₄·2H₂Oを100%N₂ガス気流下で4 h、350 °Cで熱処理したのち、ガスを20%CO₂/N₂に切り替え2 h熱処理することで調製した。反応試験条件は触媒量0.3 g-Fe、反応ガス組成CO₂/H₂/N₂=1/3/1、反応ガス流量120-600 mL min⁻¹、圧力0.1-1.0 MPa(a)、反応温度200-320 °Cとした。出口ガスはTCD検出器付きガスクロマトグラフ(Agilent 990MCGC)を用いて分析した。

3. 結果および考察

XRDによる結晶構造の分析結果から、それぞれ χ -Fe₅C₂相、 θ -Fe₃C相をメインとした結晶構造を有する炭化鉄触媒が調製できたことを確認した。常圧で反応温度を変化させた際の触媒活性を評価すると、いずれの触媒もCO₂はほぼCOへと転化することを確認した。反応試験前後で触媒の結晶構造に大きな変化は見られなかったことから、Fe₃O₄触媒だけでなく炭化鉄触媒上でも RWGS 反応が進行していること

が分かった。また、炭化鉄触媒の結晶構造の違いがRWGS 反応性に与える影響を調査するため、アレニウス式を用いて見かけの活性化エネルギーを算出したところ、 θ -Fe₃Cが70.4 kJ mol⁻¹、 χ -Fe₅C₂が92.9 kJ mol⁻¹であった。この差は、 θ -Fe₃Cと χ -Fe₅C₂表面における RWGS 反応のメカニズムの違いに起因していると考えた。

これらの反応性の違いを評価するため、反応試験後の触媒にCO₂のみを流通させる試験を行った(Fig. 1)。 χ -Fe₅C₂は水素非共存下でも常にCO₂からCOが生成された。この試験後の触媒はFe₃O₄相への転移が確認された。つまり χ -Fe₅C₂は構造炭素が反応に寄与しており、Mars-van Krevelen型の反応機構によって反応が進行していると考えた。一方、 θ -Fe₃Cは流通直後にわずかにCOが生成したが、その後CO生成は認められなかった。試験後の結晶相に変化がないことから、水素非共存下では反応が進行せず、RWGS 反応は表面吸着種同士が反応する Association型の反応機構により進行したと考えた。

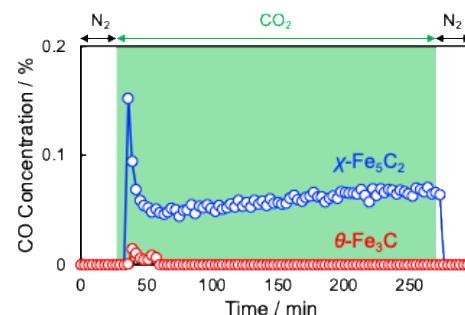


Fig. 1 CO production behavior in CO₂ flow tests over θ -Fe₃C and χ -Fe₅C₂ catalysts after RWGS reaction.

θ -Fe₃C、 χ -Fe₅C₂触媒のFTS、CO₂-FTS 反応試験の結果、 χ -Fe₅C₂では圧力上昇に伴いC₂-C₄の炭化水素生成が顕著となり、FTS 反応と CO₂-FTS 反応が進行しやすいことが明らかとなった。一方、 θ -Fe₃Cではこの傾向が抑えられ、炭化鉄の結晶構造が RWGS 反応性だけでなく、FTS 反応性にも大きく影響を与えることを確認した。

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研究成果である。ここに謝意を表する。

1) B. Yao, et al., *Nat. Commun.*, **2020**, *11*, 6395.

2) A. Yanagita, et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **2024**, *67*(4), 136.

FT 合成テールガス有効利用のための改質触媒の反応性

(成蹊大) ○古屋 和真・岡本 真之介・初澤 元哉・泉谷 健介・
いえ ほん さとかわ しげお
叶 洪・里川 重夫

1. 緒言

近年、二酸化炭素(CO_2)排出量の増加による地球温暖化が進行している。この現状に対し、カーボンニュートラル実現に向け、大気中から回収した CO_2 を再生可能エネルギーを用いて生成した水素(H_2)を用いて一酸化炭素(CO)を生成する逆水性ガスシフト(RWGS)反応と CO から液体炭化水素を合成する Fischer-Tropsch(FT)合成反応を組み合わせた逐次反応プロセスが注目されている。一方、反応プロセス後の出口ガス(テールガス)には未反応の CO_2 や副生成物であるメタン(CH_4)を主とした気相の炭化水素が多く含まれる。これらは炭素原料となるので、排出してしまうのではなく、CO に改質して原料として再利用することが望ましい。そこで、未反応の CO_2 と副生物の CH_4 を含む低級炭化水素ガスを合成ガスに変換する方法として、乾式メタン改質(DMR)反応^{1,2}を適用する方法がある。

本研究では、FT 合成反応後のテールガスを模擬したガスから代表的な改質触媒である $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いて合成ガスに変換する方法を検討することとした。FT 合成反応のテールガスは反応条件によりテールガス組成は変化する。今回は比較的改質反応が容易な条件を選択し、触媒の反応性の調査と試験後触媒の炭素析出の有無を調べた。

2. 実験

市販のベーマイト(AlOOH)を 800 °C で熱処理した γ -アルミナ(Al_2O_3)に、硝酸ニッケル(II)六水和物水溶液を含浸させ、乾燥焼成することで 10 wt% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を調製した。触媒の活性評価は常圧固定層流通式反応器を用いて行った。顆粒状に成型した触媒を反応管に充填後、800 °C で 2 h 水素還元した後、0.1 MPa(a)で原料ガス($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2 = 32/40/8/20$)を 50 mL min⁻¹ の流量で 6 h 流通させて実験を行った。触媒の活性評価は、反応温度を 800 °C から 500 °C まで降温させながら実施した。反応器の出口ガス組成はガスクロマトグラフ(MCGC990、Agilent 製)で行った。反応後の触媒は熱分析装置(Thermo plus EVO、Rigaku 社製)を用いて炭素析出の有無を調べた。反応のシミュレーションには KBC 社製のソフト Petro-SIM を用いて行い理論的な平衡ガス組成を求めた。

3. 結果および考察

反応温度 500~800 °C で活性試験を行った時の生成ガス組成を調べた結果を Fig. 1 にプロットした。

600 °C 以上の温度域では CH_4 濃度は減少し、800 °C では CH_4 濃度は 0.1% 以下となった。一方、反応温度の上昇とともに CO 濃度は増加した。反応器出口に設置したコールドトラップに H_2O の生成が確認できたことから、DMR 反応に加えて RWGS 反応が進行したことが明らかとなった。一方、600 °C 以下の温度域では CH_4 濃度が原料濃度以上に増加しており、メタン化反応も同時に進行していることが示唆された。同じ原料組成で DMR 反応、RWGS 反応、SMR 反応が同時に進行した場合の各温度での CH_4 、CO、 CO_2 、 H_2 の理論平衡組成(実線、点線で記載)を Fig. 1 に示す。実験結果はシミュレーション結果と良い一致が得られ、触媒上で起こっている反応は、DMR、RWGS、SMR 反応が同時に起こっていることを確認した。反応温度 800 °C で 12 h 連続試験を行った後の触媒の TG-DTA 分析の結果、Ni の酸化による発熱ピークは見られたものの、析出炭素の燃焼と思われる発熱ピークや重量減少は認められず、炭素は析出していないと判断した。

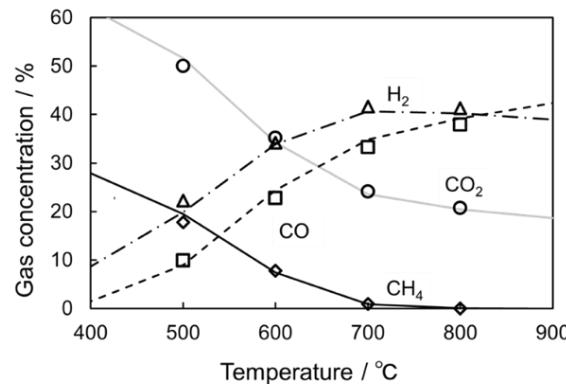


Fig. 1 Comparation of experimental results (plots) and calculation results (lines) for reforming reaction of the simulated FT synthesis tail gas.

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研究成果である。ここに謝意を表する。

1) L, Foopa. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17128-17139.

2) J, Rogers. *et al.*, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 5873-5886.

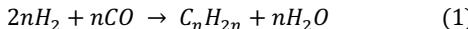
CO₂からの直接 FT 合成におけるペロブスカイト由来 Co 触媒の開発

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・早大理工総研***)

○深谷 泰世*・酒井 求*・松方 正彦*,**,***

1. 緒言

現在、CO₂排出量を実質ゼロにする取り組みの中でCO₂の資源化技術が期待されている。その1つとして、CO₂を原料とした Fischer-Tropsch 合成(FTS)が注目されている。



Co 系触媒を使用した場合、CO₂原料では低い転化率および高いメタン選択率が課題である。これは、CO₂の吸着力が CO よりも弱く、原料ガス中の CO₂割合の増加に伴い触媒表面上の C/H が低くなることにより、すぐに水素化されてしまうためであると考えられている¹⁾。本研究では、触媒表面上の C/H を高くするために酸素空孔を有するペロブスカイト型酸化物 LaCoO₃および LaCoO₃の A サイト置換、B サイト置換を一部置換したもの前駆体とし、還元処理により析出したコバルトを利用する触媒設計に着目した。これにより、触媒構造制御による酸素空孔生成や Co 粒子の析出を通じて、CO₂の転化率および C₂₊炭化水素の生成を向上させることを目的とした。

2. 実験方法

触媒は錯体重合法により合成した。金属硝酸塩 (La, Co, 置換元素) を所定比で混合し、ゲル化・乾燥後、350 °C、3 h で前焼成、750 °C、5 h で本焼成することによりペロブスカイト型酸化物を得た。得られた粉末を H₂雰囲気下、500 °C で 3 h 還元し、ペロブスカイト由来 Co 触媒とした。

触媒性能試験は固定床流通式反応器を用い、触媒 0.6 g を充填し、反応条件は 300 °C, 0.9 MPa, H₂/CO₂/N₂=72/24/4, W/F = 0.02 g_{cat}·s mol_{gas}⁻¹とした。生成物はガスクロマトグラフ (TCD, FID) により定性および定量し、CO₂転化率、生成物分布 (CH₄, C₂-4, C₅+, CO) および連鎖成長確率 α を求めた。

3. 実験結果および考察

A サイト置換にはアルカリ元素(Na, K, Rb, Cs)およびアルカリ土類元素(Ca, Sr, Ba)、希土類元素(Ce)を用いた。調製した触媒の XRD を Fig. 1 に示す。2θ=33~34°付近にペロブスカイト由來のピークが確認できた。さらに 2θ=33~34°付近のピークが僅かにシフトしていることから格子の膨張または収縮 (酸素空孔・価数変化) が起きていることがわかった。Ce, Ba, Sr については低角度側に他では見られなかつたピークがあり、これらは置換元素の酸化物が触媒表面上に露出していると考えられる。

次にこれらの触媒を用いて活性試験を行った結果を、Fig. 2 に示す。LaCoO₃では主に C₁生成が支配的であったのに対し、A サイト置換を施した触媒では転化率が

向上し、C₂₊の生成が増加して、炭素鎖成長が促進されることが明らかとなった。特に K 置換の場合は C₅+選択率が LaCoO₃に比べて 14.8 % 程度上昇しており、酸素空孔形成や表面電子状態の変化により、析出 Co 粒子の性質や反応経路が変化したためだと考えている。また Na や Rb, Cs 置換では C₂-4 生成の増加が確認された。一方、アルカリ土類元素 (Ca, Sr, Ba) では、転化率の向上は見られたものの連鎖成長にはあまり影響がないことがわかった。希土類元素(Ce)では、LaCoO₃よりも転化率が低下した。これは触媒表面上の Ce 酸化物が活性点を潰してしまっている可能性が考えられる。この結果から置換元素の種類によって炭素鎖成長挙動が大きく異なることが示された。

以上の結果から、ペロブスカイト由來 Co 触媒の A サイトにアルカリ元素を導入することが、CO₂からの FT 合成における生成物分布に効果的であることが示唆された。特に K 置換は C₅+ 生成に有効であり、今後は酸素空孔量や析出 Co 粒子径との相関を解析することにより詳細な構造-活性相関の解明を進める予定である。

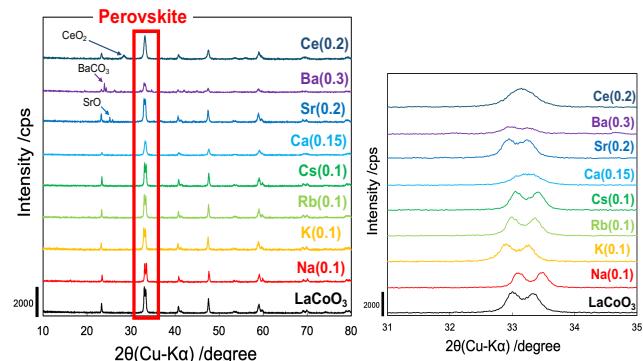


Fig. 1 XRD of A-site Substituted perovskite

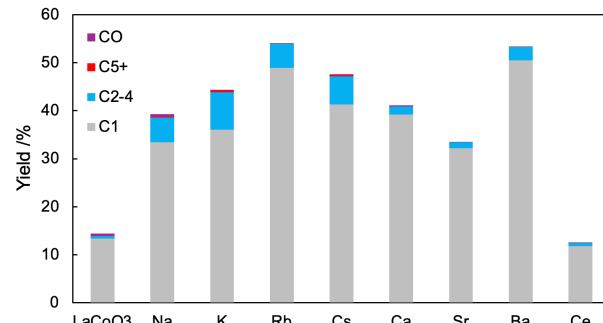


Fig. 2 Product Yields of A-site substituted perovskite

- 1) T. Riedel, M. Claeys, H. Schulz. App. Catal. : Gen. 186 (1999) 201-213.

固定床流通式反応装置を用いたFT合成における二元機能触媒の影響

(カーボンニュートラル燃料技術センター)○網谷 あみたに なおき わくしま やすし
(産業技術総合研究所)望月 もちづき たけひさ 剛久

1. 緒言

カーボンニュートラル燃料技術センター(JPEC)では、国立研究開発法人産業技術総合研究所(産総研)と連携し、温室効果ガス排出削減を目的とした、共電解とFT(フィッシャー・トロプシュ)合成を組み合わせた液体合成燃料一貫製造プロセスおよび液体合成燃料の利用技術に関する研究開発を2020年度より開始した¹⁾。

FT合成に関しては、液体収率最大化を目的とし、FT触媒としてCo/SiO₂、二元機能触媒としてPt/USYを組み合わせたハイブリッド(HB)触媒の設計及び評価を行った。前回の報告ではFT合成における触媒粒子径の影響について、小粒子径ほど液体収率が高いことを確認した²⁾。本報では、重質生成物(C20+)のクラッキングを狙いとし、HB触媒におけるPt/USYがFT反応に及ぼす影響について報告する。

2. 実験

触媒は前回の報告と同様に調製したCo/SiO₂触媒に、1%Pt/USYおよび市販のバインダーをそれぞれ重量比5:1:4となるよう混練し押し出し成型した触媒①と、比較として触媒①の1%Pt/USYを市販のバインダーに置き換えて同様に押し出し成型した触媒②を用いた。乾燥、焼成した後、破碎、ふるい分けし、平均粒子径0.20mmに調製した。

反応は固定床流通式反応装置を用いて行った。前処理として水素気流下、350°Cにて約12時間還元処理を実施した。圧力0.85MPa、反応温度230~250°C、H₂/CO=2の合成ガスをW/F=5gh/molの条件で反応を行った。生成ガスはオンラインGC-TCD、生成油は採取しGC-FIDにて分析を行った。

3. 結果と考察

Fig.1に反応温度230°CでPt/USY添加によるFT反応生成物への影響を調べた結果を示す。触媒①に添加したPt/USYはC20+のクラッキングが狙いであったが生成物の低分子化が見られないことから、クラッキングはほぼ起こっていないと考えられる。C5-C9オレフィンが増加している理由は、FT反応では、連鎖成長の過程で炭素鎖に水素が結合した直鎖パラフィンと、β水素が脱離したオレフィンが生成するが、Pt/USYの逆スピルオーバー効果により水素脱離が促進されたためと考えられる。

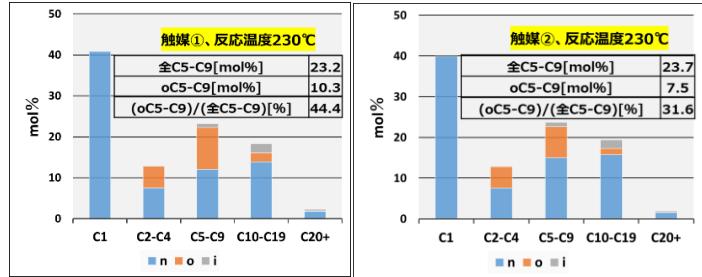


Fig.1 Pt/USYによるFT反応生成物への影響

Fig.2に反応温度によるFT反応生成物への影響を調べるために、250°Cで反応を行った結果を示す。生成物の低分子化は温度上昇に伴う連鎖成長確率α値の低下とクラッキングによるものと考えられる。さらに、クラッキングでは、カルベニウムイオン機構からイソパラフィンとオレフィンが生成することが知られている³⁾。250°CでC5-C19生成物中のイソパラフィンの割合が7.5%から12.6%に増加しているのは、骨格転位による異性化の他、クラッキングによるイソパラフィンが生成したためと考えられる³⁾。

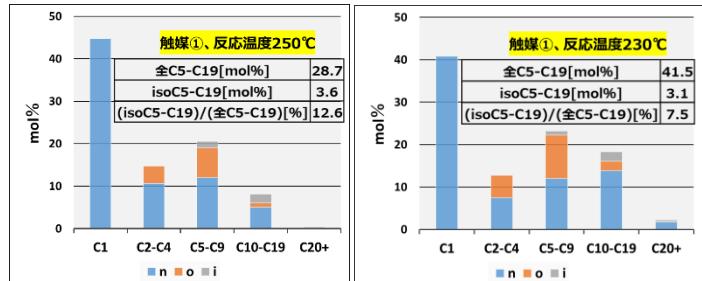


Fig.2 反応温度によるFT反応生成物への影響

本検討にて得られた知見を元に工業規模製造したHB触媒は、産総研における一貫製造FTベンチプラントにて評価中である。報告会ではその評価結果の一部も紹介する。

4. 謝辞

本研究開発は、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。ここに謝意を表する。

- 1) NEDO CO₂からの液体合成燃料の一貫製造プロセス技術の研究開発に着手(2021/2)
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101410.html
- 2) 鈴木 星哉他, 第54回石油・石油化学討論会, 1G02(2024)
- 3) Jens Weitkamp, ChemCatChem, 4(3), 292-306 (2012)

FT ベンチ装置による液体合成燃料製造検討

第 2 報 反応条件による影響評価

(カーボンニュートラル燃料技術センター) ○ 教蓮 亨・佐藤 行・大山 信雄
・関沢 札子・雨宮 正臣

1. 緒言

カーボンニュートラル燃料技術センター(JPEC)では、国立研究開発法人産業技術総合研究所と連携し、温室効果ガス排出削減を目的とした、CO₂から共電解と FT (フィッシャー・トロプシュ) 合成を組み合わせた液体合成燃料一貫製造プロセスおよび液体合成燃料の利用技術に関する研究開発¹⁾を2020 年度より開始した。本報では産総研つくば西事業所内に設置した 10kW 級 FT ベンチ装置の設計に先立ち、JPEC の 2kW 級 FT ベンチ装置で採取したスケールアップ用データに関して、ガス流速や反応圧力を変更した場合の FT 反応性への影響について調査した結果を報告する。

2. 実験

本研究では触媒層長 1300mm、内径 28mm の反応管に Co 触媒と二元機能触媒が均一に充填されるよう物理混合を行い FT 反応実験を行った。FT 触媒は平均粒径 0.5 及び 0.8mm の市販シリカ担体に所定量の Co を担持して調製した。FT 触媒は反応実験に先立ち、水素気流下、335°Cにて約 6 時間還元処理を実施した。反応は圧力 0.65~0.85MPa、温度 220~240°C、H₂/CO=2 の原料ガスを GHSV1100~3300(1/h)にて通気して行った。生成ガスは TCD 検出器を用いたオンライン GC にて分析を行った。生成油は高温及び低温分離槽より採取し各種分析を行った。

3. 結果と考察

Table 1 ~ GHSV を変更した場合における反応への影響結果を示した。同じ反応圧力・温度で GHSV を低くすると、高 CO 転化率かつ低 CH₄ 生成となり合成油の製造効率が良くなる傾向であった。反応器内への滞留時間が長くなることによって炭素成長が促進されていると考えられる。しかし原料供給量が少なくなる為、生成油回収量は大きく変化しなかった。よって未反応 CO をリサイクルしないワンパス運転であれば、合成油製造効率の良い低 GHSV 運転に優位性あり、リサイクルするプロセスであれば、反応熱の拡散が良く温度制御が容易かつ未反応 CO 量の多い高 GHSV 運転に優位性があると考えられる。

Table 1 GHSV1100~3300 における生成物組成と生成油収率への影響結果

| 触媒 | 15%Co + USY(0.8mm) | | | |
|--------------------|---------------------|------|------|------|
| 反応条件 | GHSV(1/h) | 3300 | 1650 | 1100 |
| | 圧力(MPa) | 0.85 | 0.85 | 0.85 |
| | 温度(°C) | 240 | 241 | 241 |
| | CO転化率(%) | 27.4 | 52.9 | 70.2 |
| 原料CO量(C-mol/h) | 6.71 | 3.37 | 2.25 | |
| 生成物組成 (C-mol/h) | CO(未反応) | 4.87 | 1.59 | 0.67 |
| | CH ₄ | 0.42 | 0.37 | 0.35 |
| | C ₂ -4 | 0.37 | 0.31 | 0.25 |
| | C ₅ -9 | 0.32 | 0.36 | 0.33 |
| | C ₁₀ -19 | 0.43 | 0.47 | 0.44 |
| | C ₂₀ + | 0.19 | 0.13 | 0.13 |
| | CO ₂ | 0.02 | 0.04 | 0.06 |
| | ALC | 0.03 | 0.00 | 0.01 |
| 合計 | 6.66 | 3.27 | 2.25 | |
| C-Balance(%) | 97.3 | 94.3 | 99.9 | |
| 生成油回収量(C-mol/h) | 0.79 | 0.83 | 0.81 | |
| 生成油収率(%) | 11.8 | 24.7 | 35.8 | |

また反応圧力 0.65~0.85MPa の範囲で変更した結果においては反応に大きな影響は見られなかった。

今後は二元機能触媒を組み合わせた生成油の組成制御⁽²⁾及び未反応 CO のリサイクルなど液体合成燃料の効率的生産を目指した検討をしていく。

4. 謝辞

本調査は、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。ここに謝意を表する。

1) NEDO CO₂ からの液体合成燃料の一貫製造プロセス技術の研究開発に着手(2021/2)

https://www.nedo.go.jp/news/press/A45_101410.html

2) A. Jess, C. Kern.,
Chem. Eng. Technol. 2012, 35, No. 2, 369–378

FT ベンチ装置による液体合成燃料製造検討 第3報

実証用触媒の性能評価

(カーボンニュートラル燃料技術センター)○雨宮 正臣・教蓮 亨・佐藤 行
・関沢 札子・鈴木 星哉・大山 信雄

1. 緒言

カーボンニュートラル燃料技術センター (JPEC) では、国立研究開発法人産業技術総合研究所と連携し、温室効果ガス排出削減を目的とした、CO₂ から共電解と FT (フィッシャー・トロプシュ) 合成を組み合わせた液体合成燃料一貫製造プロセスおよび液体合成燃料の利用技術に関する研究開発¹⁾を2020年度より開始した。

本報では 2024 年度に産総研つくば西事業所に設置した 10kW 級 FT ベンチ装置にて CO₂ からの液体合成燃料一貫製造を実証するため Co 系 FT 触媒と Pt 担持酸触媒を一体化した工業用一体成型触媒の事前評価結果を報告する。評価に際しては Fig.1 に示した 2kW 級 FT ベンチ装置を用いた。



Fig. 1 2kW 級 FT ベンチ装置の外観

2. 実験

本研究では Fig.1 に示した触媒層長 1300mm、内径 28mm の反応管を用いて FT 反応実験を行った。FT 反応実験は Co 系 FT 触媒、Pt/USY および希釈材 (体積比 1 : 2 : 3) を物理混合した系 (EXP1) と Co 系 FT 触媒、Pt/USY およびバインダー (体積比 1 : 1 : 1) にて一体化した工業用一体成型触媒を用いた系 (EXP2) を実施した。FT 触媒は評価実験に先立ち、水素気流下、335°C にて約 6 時間還元処理を実施した。反応は圧力 0.85MPa、温度 210~240°C、原料ガスは H₂=150NL/H、CO=75NL/H (H₂/CO=2) を通気して行った。生成ガスは TCD 検出器を用いたオンライン GC にて分析を行った。生成油は高温及び低温分離槽より採取し各種分析を行った。

3. 結果と考察

本研究に用いた FT ベンチ装置では合成ガスを導入して FT 反応評価を安定的に行えるようにするために、EXP1,2 とも約 3 週間の初期活性安定化期間が必要であった。初期活性安定化期間終了後、所定の CO 転化率になるよう反応温度を調整し、採取した生成油を各種分析に供した。表 2 に CO 転化率 40% における生成油組成分析結果を示した。

表 1 生成油組成分析結果 (@CO 転化率 40%)

| | α mol% | C1 mol% | C5-C9 mol% | C10-C19 mol% | C20+ mol% | NP mol% | IP mol% | O mol% |
|------|------------------|------------|---------------|-----------------|--------------|------------|------------|-----------|
| EXP1 | 0.85 | 11.2 | 16.7 | 53.6 | 29.6 | 78.5 | 9.4 | 12.1 |
| EXP2 | 0.89 | 9.2 | 6.4 | 48.3 | 44.3 | 77.1 | 4.2 | 17.8 |

CO 転化率を 40%とした場合、触媒層平均温度 (WABT) は EXP1 で 223°C、EXP2 で 210°C であった。EXP2 は 1 に対して FT 触媒の充填重量が約 2 倍となっており FT 反応性が高いため転化率を揃えた際低温化した。そのため、C20+ の得率が 15% 増加し IP 得率が低下したものと考えられる。EXP2 において WABT を 216°Cまで上げたところ C20+ 得率は 37.4%まで改善したが反応層の ΔT が上昇し、これ以上 WABT を上昇させることはできなかった。

工業用一体成型触媒の FT 反応性評価は約 1200 時間継続実施した。今回の評価期間において差圧上昇および急激な活性劣化は観測されなかつたことより工業規模での使用が可能であることが分かった。一方、系全体での FT 活性が高すぎるため、生成油組成が調整可能な WABT までの到達が困難であった。今後、希釈材等を用いて FT 活性のグレーディング、もしくは Co 担持量などを調整した FT 活性の異なる一体成型触媒を組み合わせる等の施策により反応熱の制御を行っていく必要があるものと思われる²⁾。

4. 謝辞

本発表は、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。ここに謝意を表する。

1) NEDO CO₂ からの液体合成燃料の一貫製造プロセス技術の研究開発に着手(2021/2)
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101410.html

2) A. Jess, C. Kern.,
Chem. Eng. Technol. 2012, 35, No. 2, 369–378

FT 合成粗油のポスト処理による灯油や軽油燃料基材化の検討

(コスモ石油*・JPEC**) ○濱田 夏輝*・佐藤 一仁*・飯塚 喜啓*・岡本 憲一**
大森 敬朗**・木濟 寛史**・今井 章雄**・田畠 光紀**

1. 背景、目的

CO₂と再生可能エネルギー由来のグリーンH₂を原料とする合成燃料(e-fuel)は、カーボンニュートラル実現に向けた石油代替燃料として注目されている。この合成燃料の主要な製造手法の一つがFT(フィッシャー・トロプシュ)合成反応である。得られる生成油(以下、FT合成粗油)は、軽質なナフサ留分から重質なワックス留分の炭化水素混合物で、主成分はノルマルパラフィンである。よって、FT合成粗油を燃料利用する場合は、各燃料留分への分画や燃料規格に適合させるためのポスト処理(アップグレード)が必要となる¹⁾。

コスモ石油とカーボンニュートラル燃料技術センター(JPEC)は、NEDO委託事業において液体合成燃料の利用技術に関する研究開発を進めており、FT合成粗油のポスト処理による燃料規格適合化を実施している。既報のワックス留分の接触分解処理によるガソリン基材化に関する報告²⁾に引き続き、本報では灯軽油基材化を目的として、低温性能の向上のために、灯軽油留分中のノルマルパラフィンをイソパラフィンへ異性化する異性化処理について検討し、得られた課題や対応策を報告する。

2. 実験

異性化処理原料は、各種試薬を混合して、JPECが製造したFT合成粗油中の灯軽油留分を近似した模擬油(以下、模擬油)を使用した。

触媒はJPECからの提供品である異性化触媒を用い、異性化処理ベンチ装置による反応を実施した。反応温度は300~320°C、空間速度(SV)は1.0~2.0h⁻¹、H₂分圧は3.0MPa、H₂/OIL比は500NL/Lの条件で評価した。

生成物はGC-FIDによる生成ガスと油の定量分析を実施し、後述表1の生成物得率とC10+異性体率(C10以上の生成物中のイソパラフィン比率)を算出した。蒸留分画後の灯軽油基材に関しては流動点や動粘度の性状分析を実施した。

3. 結果、考察

模擬油のベンチ評価における異性体率と生成物得率結果を表1に示す。反応温度の上昇および空間速度の低下によってC10+の灯軽油留分の異性体率の向上が認められたが、C9以下の軽質分への分解率も上昇した。

表1 ベンチ評価結果(異性体率と生成物得率)

| Temp.(°C) | 300 | | 310 | | 320 | |
|------------------|----------------------|------|------|------|------|------|
| | SV(h ⁻¹) | 1.0 | 2.0 | 1.0 | 2.0 | 1.0 |
| C10+ 異性体率(%) | 39.3 | 23.9 | 45.0 | 36.2 | 57.0 | 47.3 |
| C1-2 得率(%) | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.1 |
| C3-4(LPG)得率(%) | 0.8 | 0.7 | 0.9 | 0.8 | 1.3 | 0.9 |
| C5-9(ナフサ)得率(%) | 11.8 | 7.3 | 13.1 | 8.9 | 20.1 | 11.5 |
| C10-20(灯軽油)得率(%) | 86.4 | 91.9 | 85.9 | 90.2 | 78.5 | 87.5 |

図2に模擬油の異性化処理結果であるC10+異性体率に対する生成油中のナフサ留分(180°C以下)を蒸留カットした灯軽油基材の性状分析(流動点と動粘度)の関係を示す。C10+異性体率の増加に伴い、ノルマルパラフィンがイソパラフィン化したことでの流動点の低下(流動性の向上)が認められた。また、動粘度は異性化反応の進行に伴う低下が認められ、分解率の上昇(生成油の軽質化)に起因すると推測した。

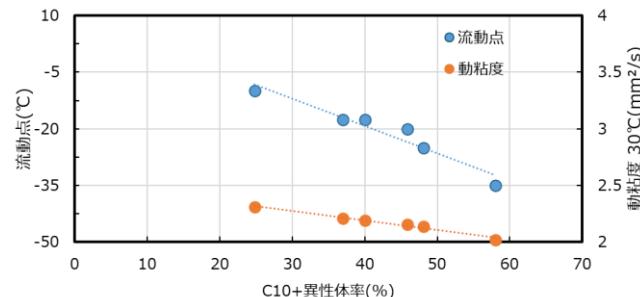


図2 異性体率に対する流動点、動粘度の関係

模擬油を異性化処理することで低温性能の向上が認められたが、灯軽油留分の得率は低下した。また、異性化処理によって流動点は向上するが、動粘度が低下する傾向があるため、この二つを両立させるための処理方法の検討が課題となった。原料油の分画条件や、各分画留分の異性化条件の適正化、生成油基材の混合条件により上述の課題に対する改善が図れることが分かった。

謝辞 本発表に関する成果は、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)からの委託事業によるものである。

- 1) 液体合成燃料(e-Fuel)の自動車用燃料への利用に向けた取り組み(2024)
https://oilgas-info.jogmec.go.jp/_res/projects/default_project/_page_/001/010/084/202403_1a.pdf
- 2) 濱田ら、第54回石油・石油化学討論会、1G05 (2024).