

メタネーションおよびCO₂分離回収との統合に関する研究開発

則永 行庸

名古屋大学大学院工学研究科化学システム工学専攻
(兼) 未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所

〒464-8603 名古屋市千種区不老町
norinaga@nagoya-u.jp

未来を拓く無機膜 環境・エネルギー技術シンポジウム (2019年11月7日開催)
伊藤謝恩ホール (東京)

メタネーションおよびCO₂分離回収との統合に関する研究開発

電源構成%

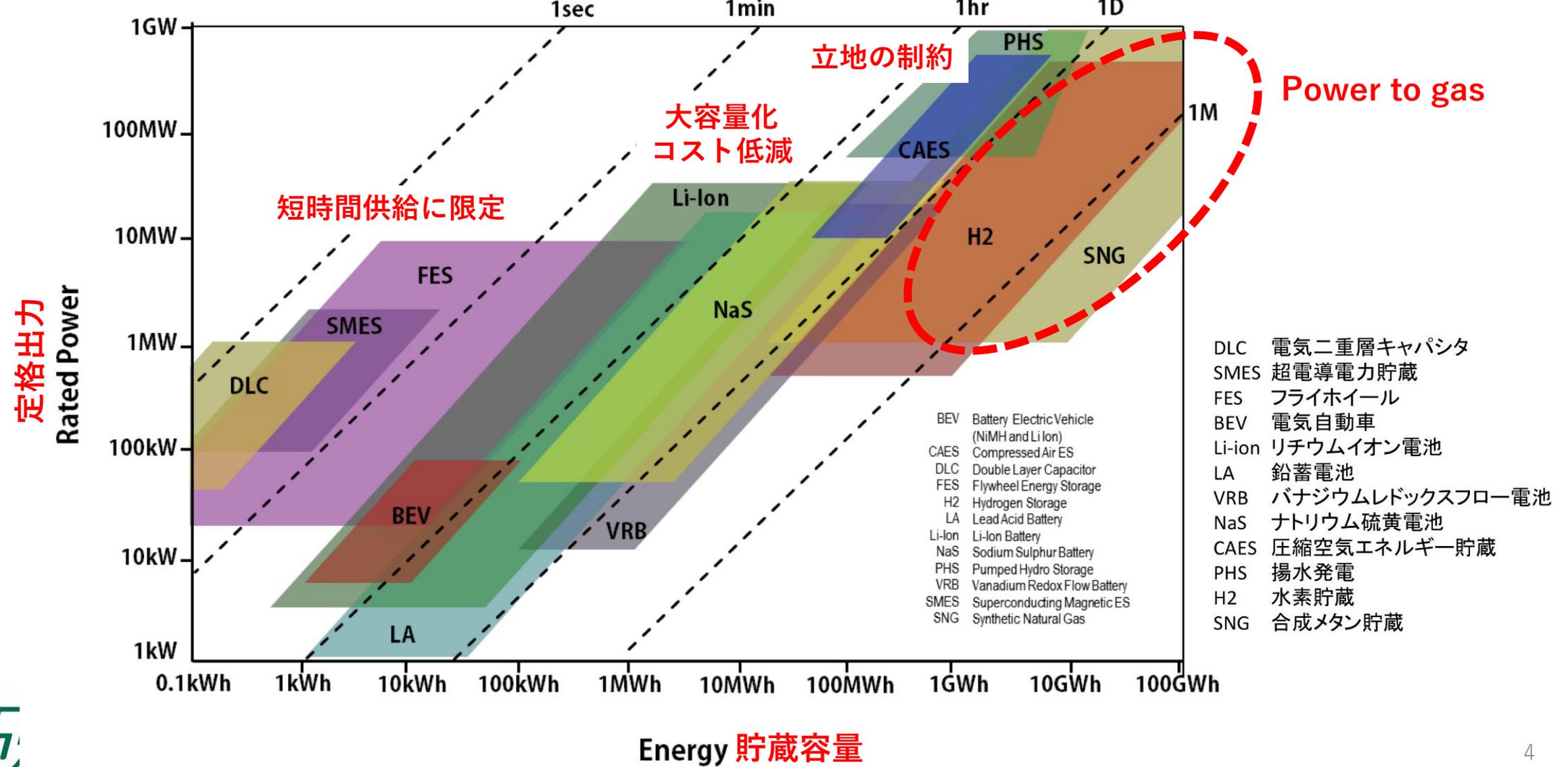
パリ協定シナリオベース

	先進国 (OECD)		新興国 (非 OECD)		日本	
	2015	2040	2015	2040	2015	2040
化石燃料	58	17	73	25	83	12
(うち石炭)	30	2	47	8	33	2
原子力	18	20	4	12	1	32
再エネ	23	63	23	63	16	56

出典 IEA World Energy Outlook 2017

大規模・長時間蓄電技術としてのメタネーション

各種エネルギー貯蔵技術に適した定格出力（縦軸）と貯蔵容量（横軸） IEC White Paper "Electrical Energy Storage" (2011)



メタネーションの現状と課題

- $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (-164 kJ/mol)
- 発見から100年以上経過 P. Sabatier "*Catalysis in Organic Chemistry*" 1913
- 高い活性・耐久性を兼ね備えた触媒も開発済
SV= $\sim 3000 \text{ h}^{-1}$ 、 CO_2 転化率 > 95%、特許：日立造船 WO2016013488A1等
- プロセス実証・商用化のための反応工学的研究
フェーズ
- 設備費削減にむけた大規模実証
- 最適な装置、プロセス設計未確立

NEDO 高濃度CO2有効利用技術開発 2017~

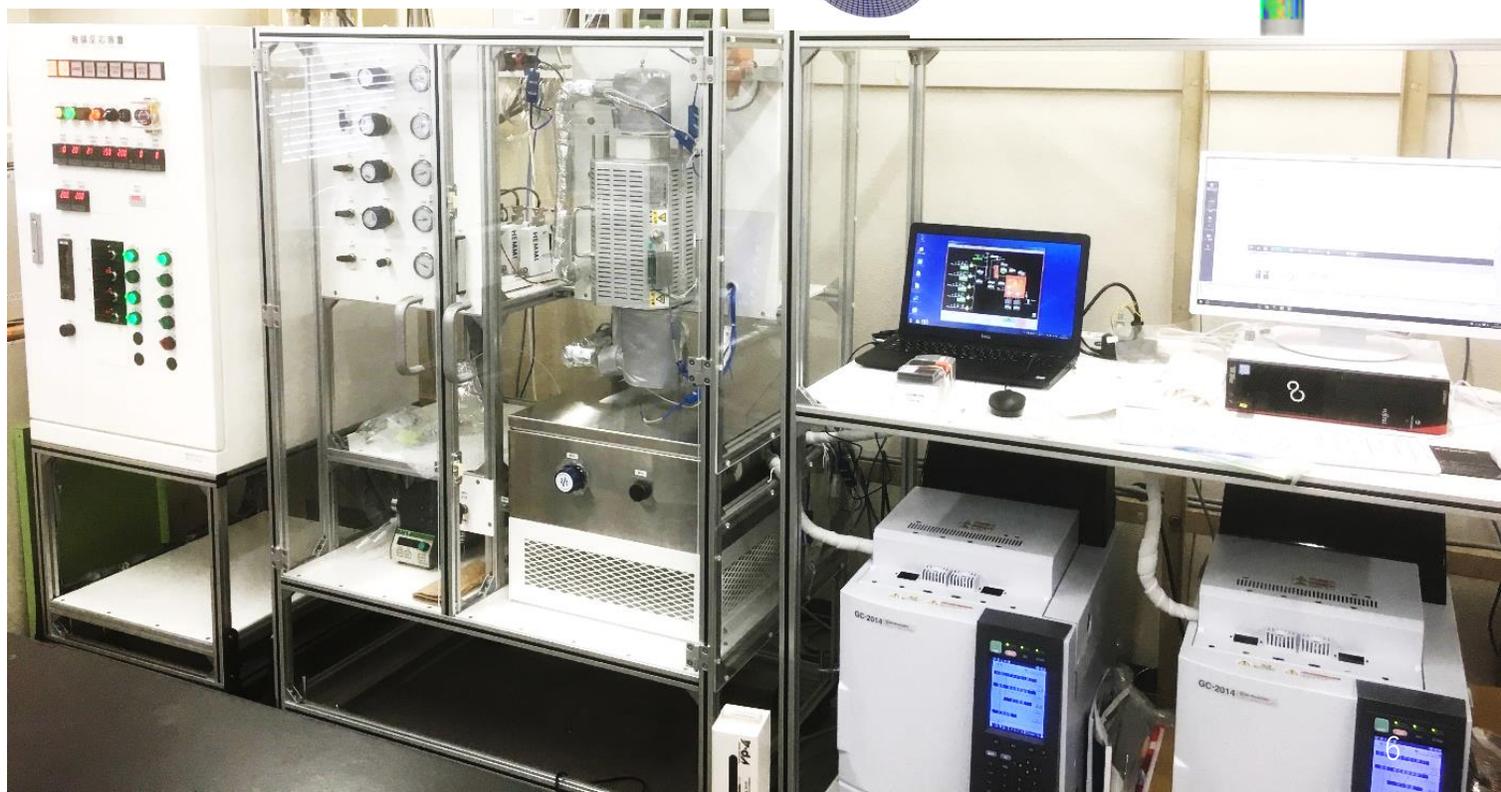
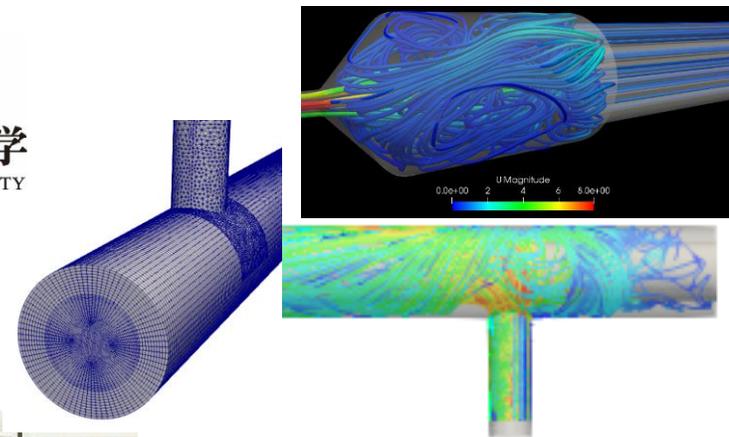
INPEX
INPEX CORPORATION

Hitz 日立造船株式会社
Hitachi Zosen


National Institute of
Advanced Industrial Science
and Technology
AIST

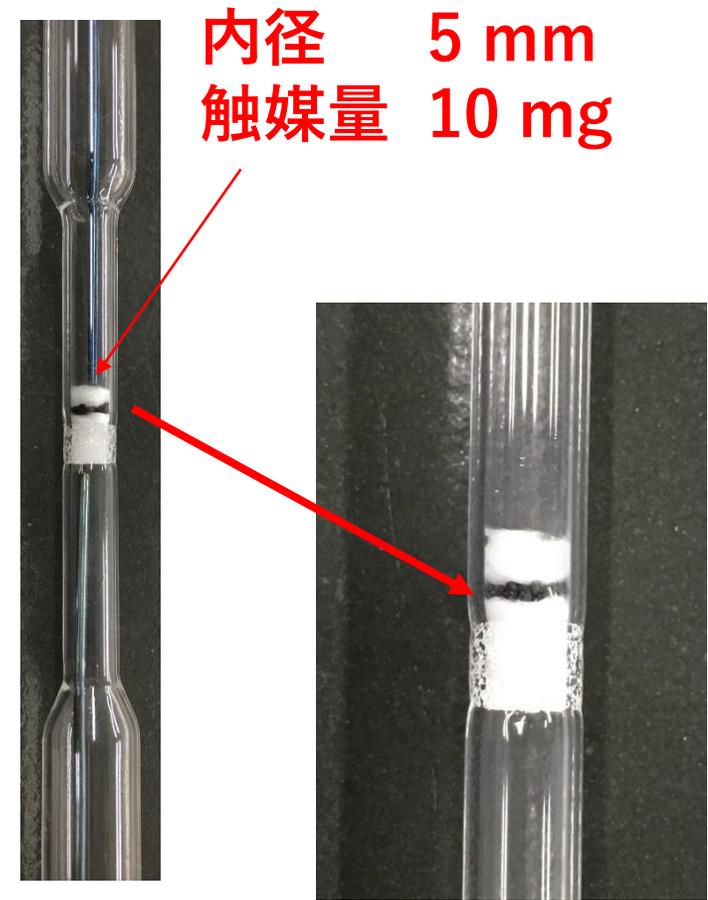

名古屋大学
NAGOYA UNIVERSITY

- 反応・流動・伝熱シミュレーション (名大)
- 日立造船開発触媒を用いた反応試験
- 反応速度モデルの構築
- 反応・流動・伝熱
連成解析
- 最適装置設計、
スケールアップを加速



メタネーション反応速度の測定

- 極めて高い活性
($SV \sim 10^6 \text{ h}^{-1}$, CO_2 転換率 $\sim 70\%$)
- 極限まで触媒量を減らした実験
- 原料 ($\text{CO}_2:\text{H}_2=1:4$) の転換率が 0 から 1 まで変化する過程で想定されるガス組成を網羅する条件下での、反応速度の測定 (> 140 条件)
- エンジニアリング的な使用に耐えるモデル $r_{\text{CH}_4} = f(P_i, T)$



反応速度モデリング

■ 既報モデル

$$r_{CH_4} = k_f \frac{K_{CO_2} p_{CO_2} p_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{CO_2} p_{CO_2})^2} - k_r \frac{K_{H_2O} p_{CH_4}^2 p_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O} p_{H_2O})^2}$$

Takano 2016

$$r_{CH_4} = \frac{k p_{H_2}^{1/2} p_{CO_2}^{1/3}}{(1 + K_{H_2} p_{H_2}^{1/2} + K_{CO_2} p_{CO_2}^{1/3} + K_{H_2O} p_{H_2O})^2}$$

Kai et al. 1988

$$r_{CH_4} = \frac{a_1 p_{CO_2}^{0.5} p_{H_2}^{0.5}}{(1 + b_1 p_{H_2}^{0.5} + c_1 p_{H_2}^{0.5} p_{CO_2}^{0.5} + d_1 p_{H_2O})^2}$$

Lim et al. 2016

$$r_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1} \right) / (DEN)^2$$

Xu and Froment 1989

$$r_1 = k_1 K_{H_2} K_{CO_2} p_{H_2} p_{CO_2} \left(1 - \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^4 p_{CO_2} K_1} \right) / (DEN)^2$$

Champon et al. 2019

$$r_1 = - \frac{k_1 K_C K_H^2 p_{CO}^{0.5} p_{H_2}}{(1 + K_C p_{CO}^{0.5} + K_H p_{H_2}^{0.5})^3} + \frac{k_1 K_C K_H^2 p_{CH_4} p_{CO}^{-0.5} p_{H_2}^{-2} \left(\frac{1}{K_1} \right)}{(1 + K_C K_H^2 + K_H p_{H_2}^{0.5})^3}$$

Rönsch et al. 2016

$$r_1 = \frac{k_1 K_C p_{CO}^{0.5} p_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_C p_{CO} + K_{OH} p_{H_2O} p_{H_2}^{-0.5})^2}$$

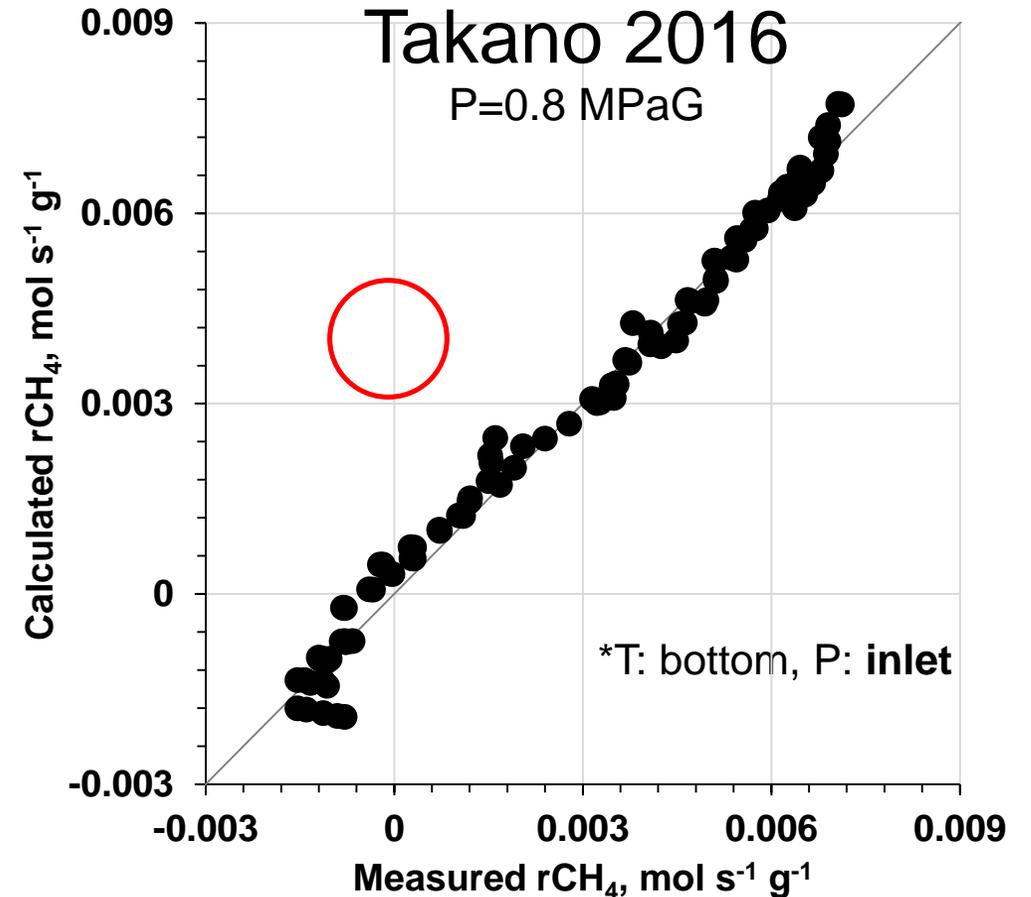
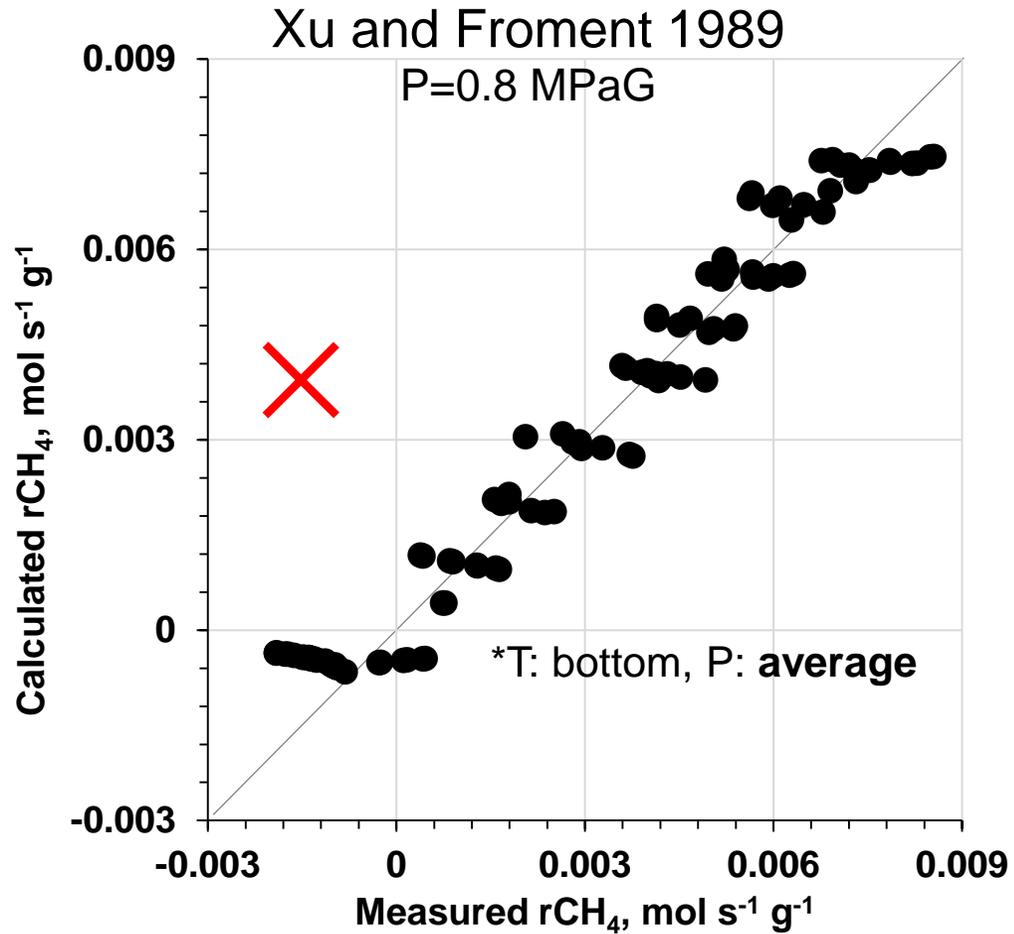
Er-rbib and Buouallou 2013

■ 網羅的に適用

■ 実測値を最も精度良く再現するモデルを選定

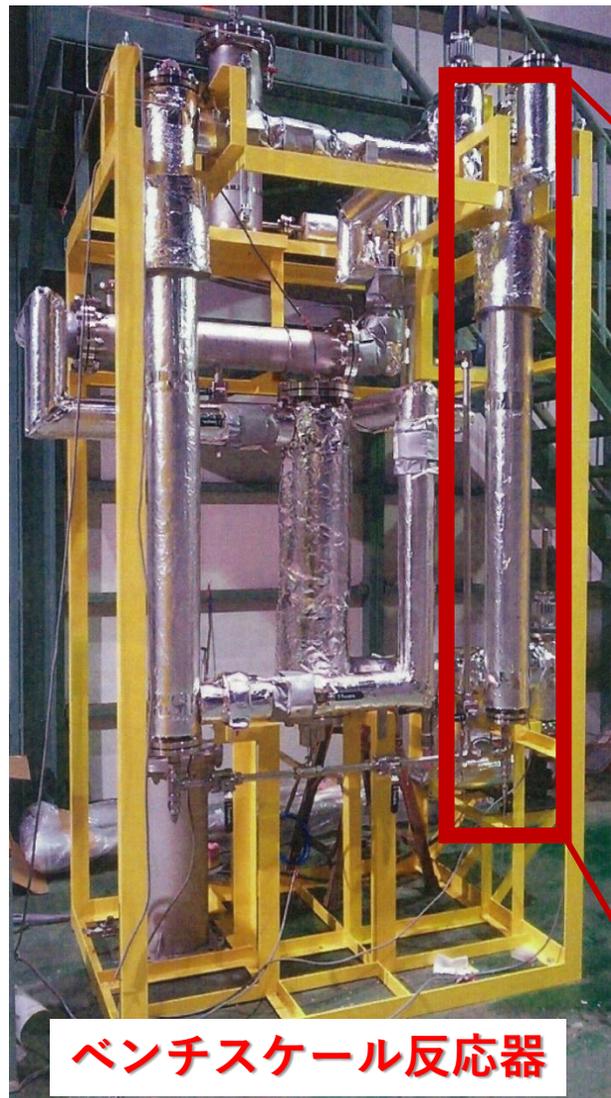
計算値 vs 実測値

$$r_{CH_4} = k_f \frac{K_{CO_2} p_{CO_2} p_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{CO_2} p_{CO_2})^2} - k_r \frac{K_{H_2O} p_{CH_4}^2 p_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O} p_{H_2O})^2}$$

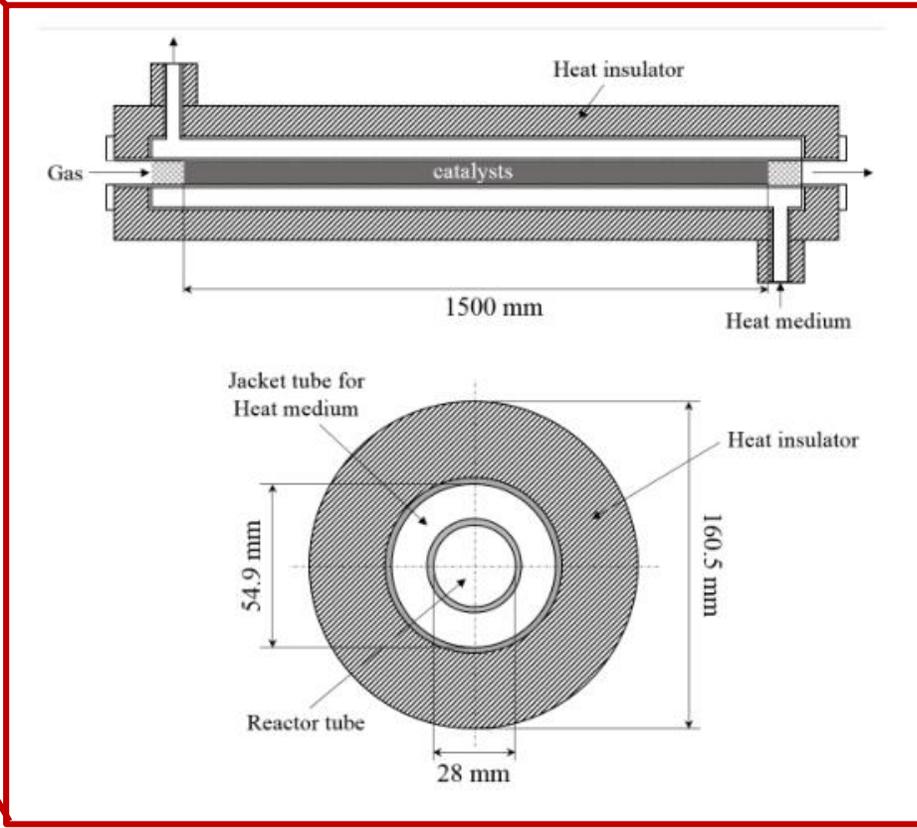


- 最小二乗法により速度パラメーター（頻度因子、活性化エネルギー等）を決定

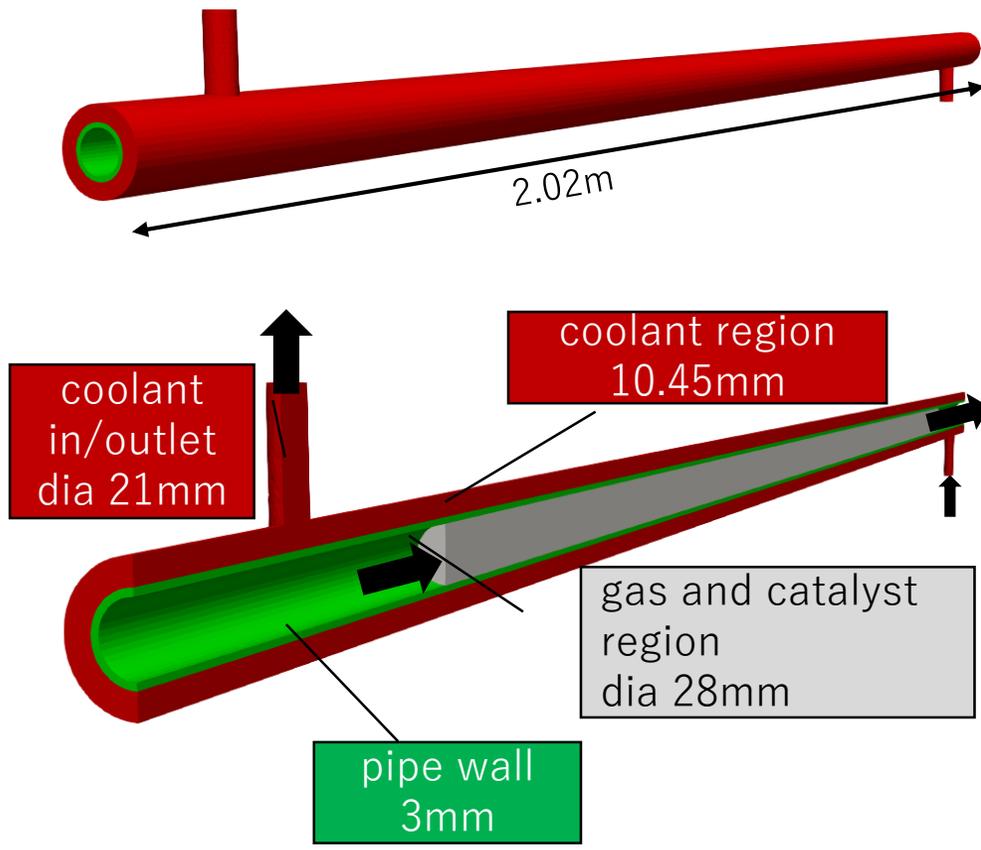
反応と流動・伝熱モデルとのカップリング



単管シェルアンドチューブ反応器



■ Mesh generation

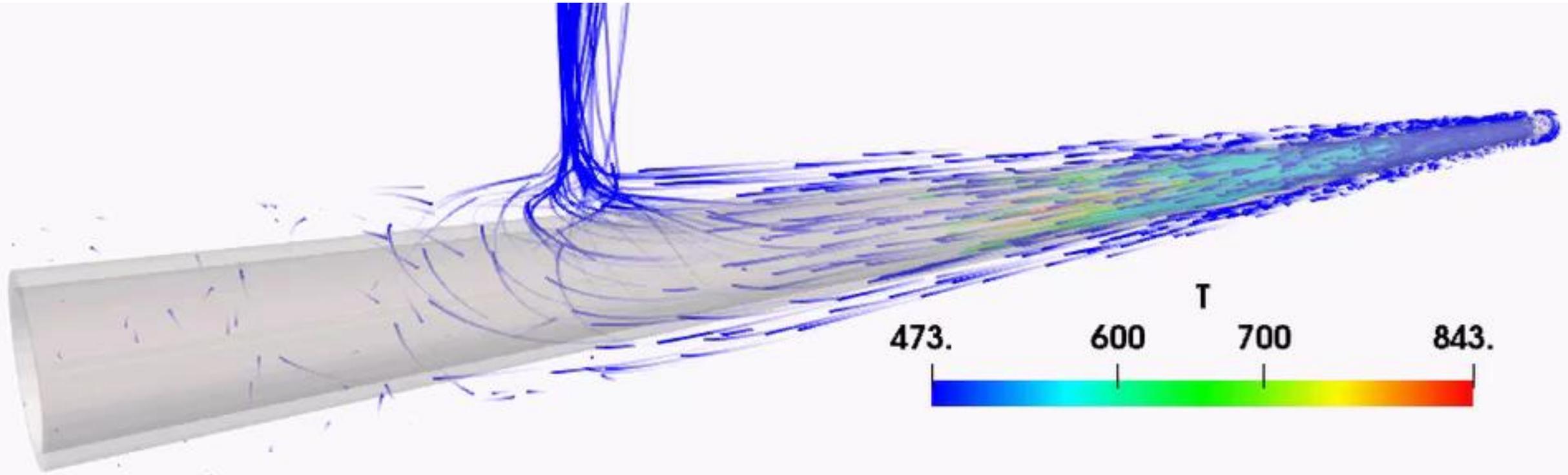


➤ 500,000 cells

Hitz 日立造船株式会社
Hitachi Zosen

反応、異相間伝熱、流動を考慮可能な独自ソルバー開発

オープンソース

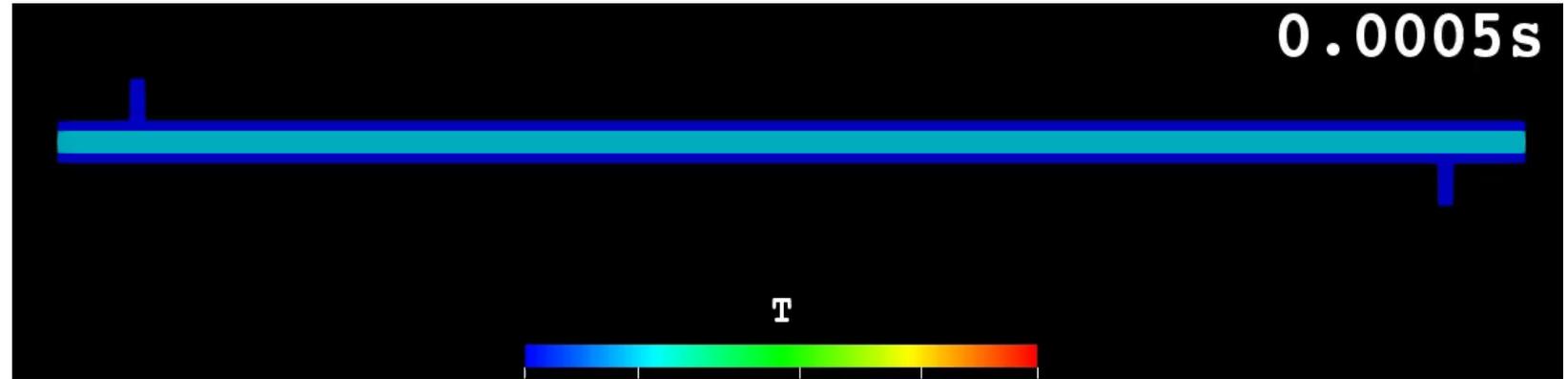


W Zhang, H Machida, H Takano, K Izumiya, K Norinaga
Chemical Engineering Science, Accepted 2019

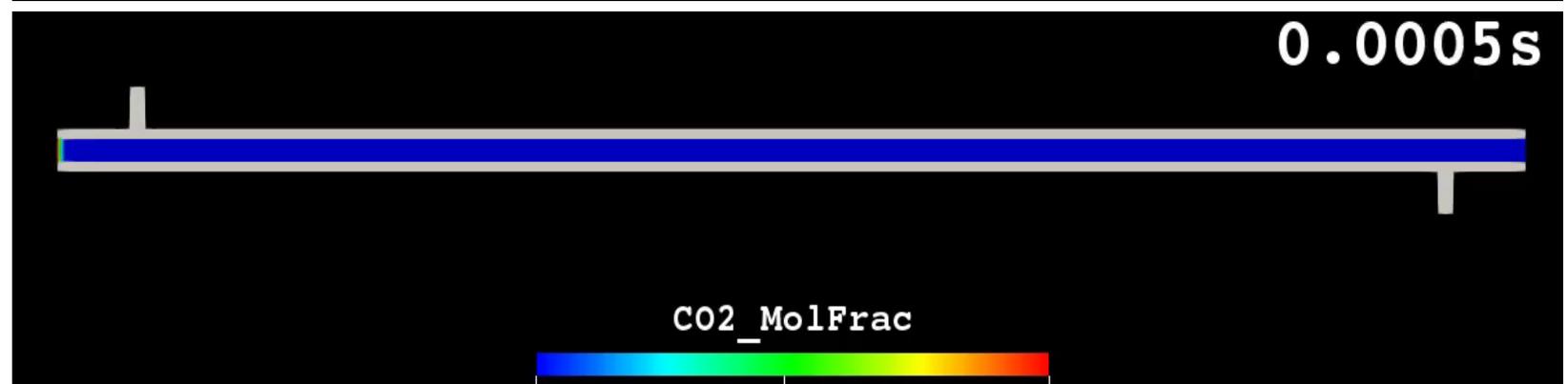
W Zhang and K Norinaga, 14th OpenFOAM Workshop 2019

非定常シミュレーション

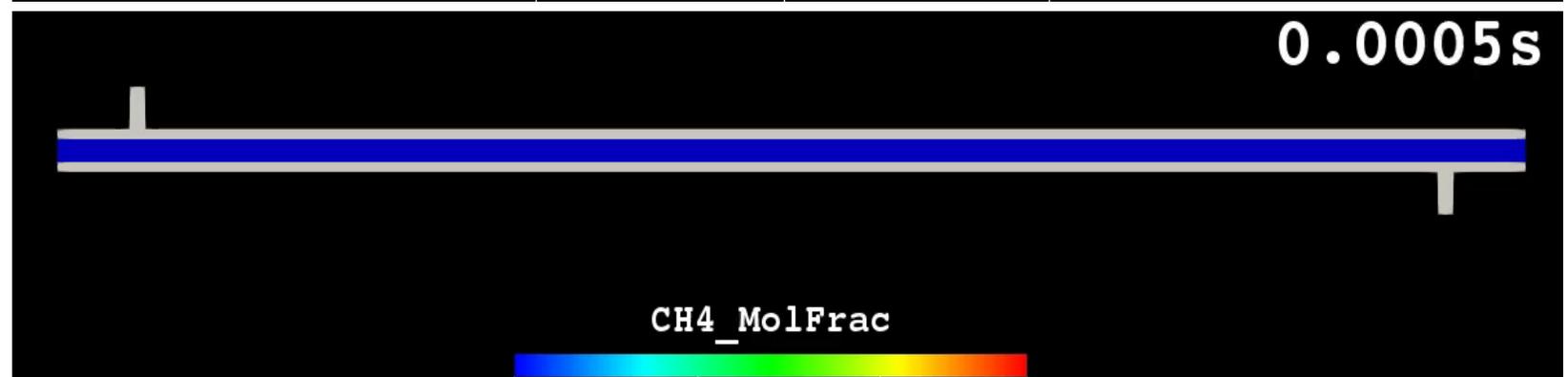
■ T



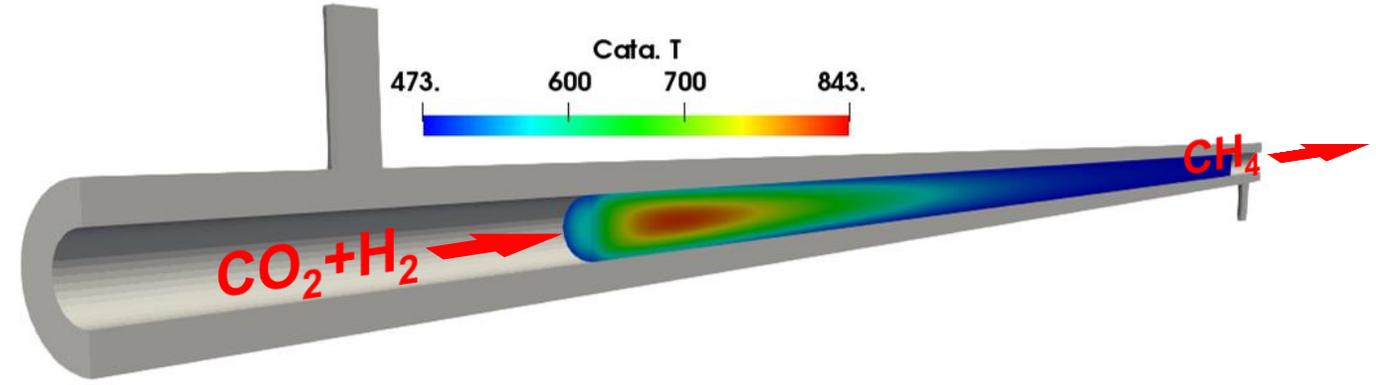
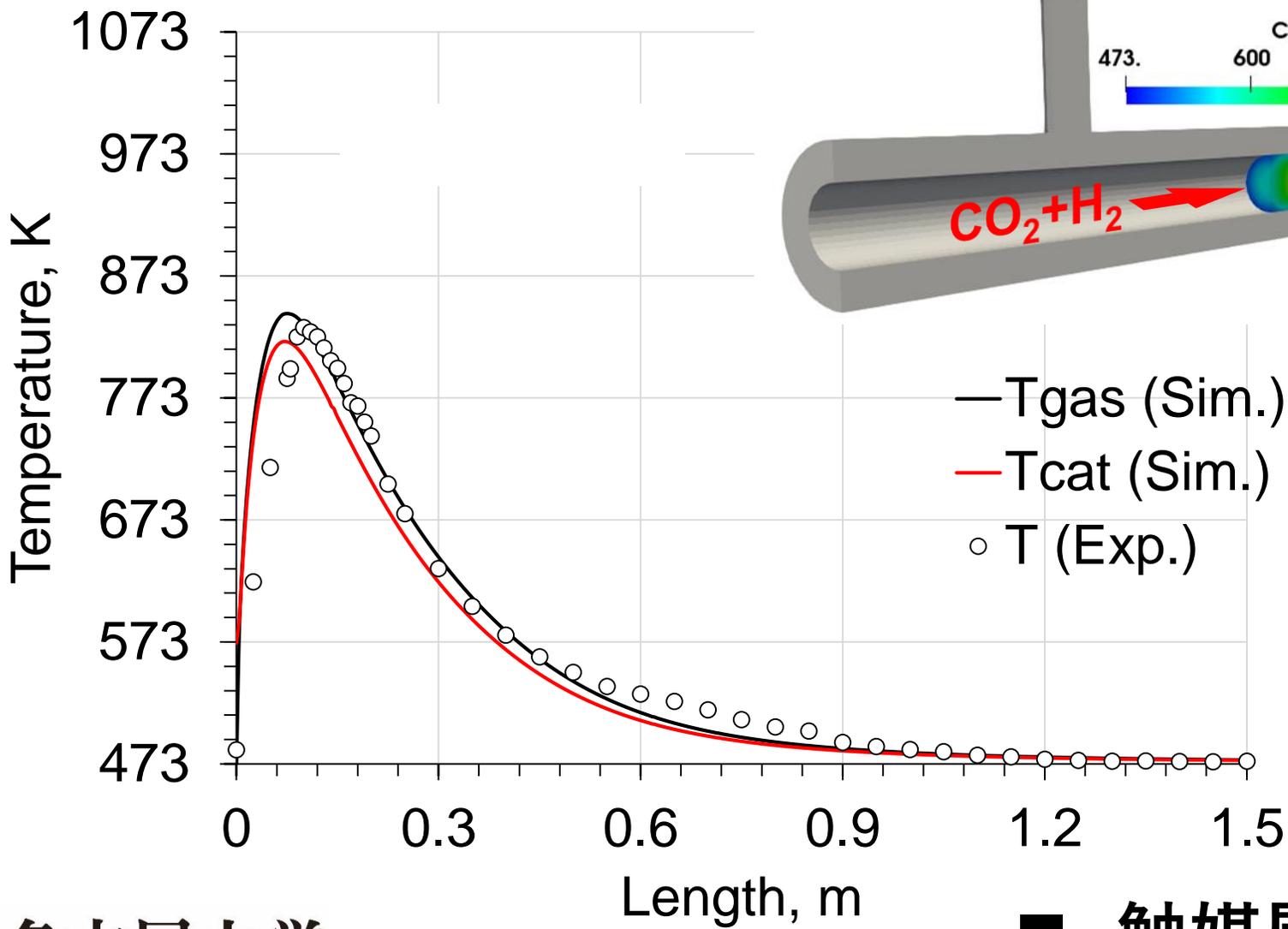
■ CO₂



■ CH₄



シミュレーションの精度



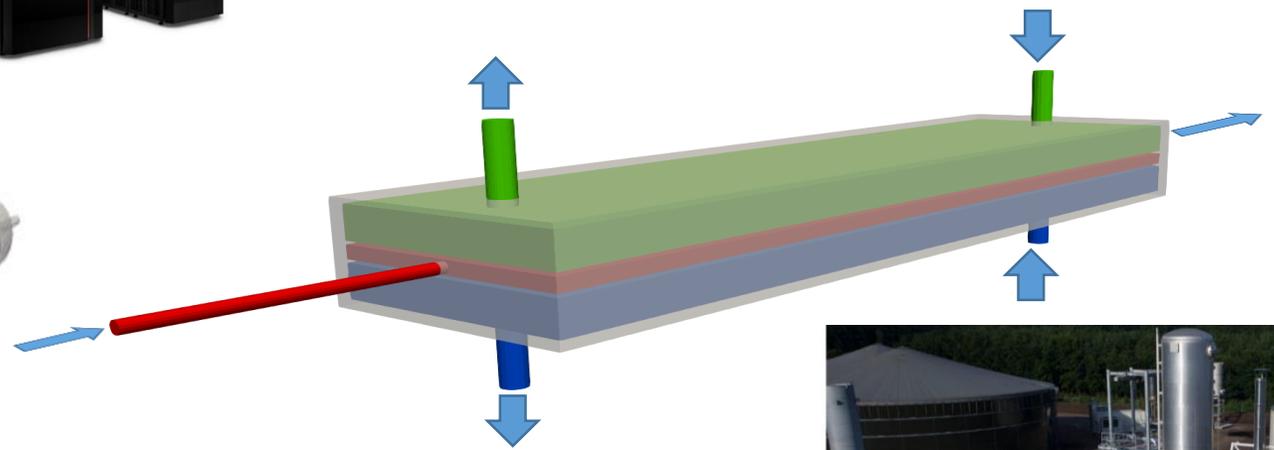
— Tgas (Sim.)
— Tcat (Sim.)
○ T (Exp.)

■ 触媒層温度分布を再現

シミュレーションの活用



最適装置形状の決定



スケールアップの加速



With three 2 MW electrolyzers, the Audi e-gas plant is one of the largest Power-to-Gas sites in the world © AUDI AG

2019年10月16日 NEDOニュースリリース

パイロット、商用規模でのメタネーションプロジェクト

プロジェクト名	場所	入力電力, kW CH ₄ 製造規模, Nm ³ /h	実施企業/団体	状況
PtG ALPHA plant Bad Hersfeld (ZSW, IWES)	Bad Hersfeld (ドイツ)	25 1.4	Etogas/ZSW	パイロットプラント, 2012
PtG ALPHA plant Morbach (Juwi AG, ZSW, Etogas)	Morbach (ドイツ)	25 1.4	Etogas/ZSW	パイロットプラント, 2011
PtG ALPHA plant Stuttgart (ZSW, Etogas)	Stuttgart (ドイツ)	25 1.4	Etogas/ZSW	パイロットプラント, 2009
PtG test plant Stuttgart (ZSW, IWES, Etogas)	Stuttgart (ドイツ)	250 14	Etogas/ZSW	パイロットプラント, 2012
PtG test plant Rapperswil (Erdgas Obersee AG, Etogas, HSR)	Rapperswil (スイス)	25 1.4	Etogas/ZSW	パイロットプラント, 2014
E-Gas/PtG BETA plant (ZSW, Audi, Etogas, EWE, IWES)	Werlte (ドイツ)	6300 350	MAN	商業運転, 2013

ZSW = Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (バーデンビュルテンベルグ州太陽エネルギーと水素研究センター), IWES = Fraunhofer-Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik (フラウンホーファー風力エネルギー・エネルギーシステム技術研究所), AG = Aktiengesellschaft (株式会社), HSR = Hochschule für Technik Rapperswil (Rapperswil技術専門大学), EWE = Ems-Weser-Elbe Netz GmbH

Rönsch, S.; Schneider, J.; Matthischke, S.; Schlüter, M.; Götz, M.; Lefebvre, J.; Prabhakaran, P.; Bajohr, S. Review on Methanation - From Fundamentals to Current Projects. *Fuel* **2016**, *166*, 276–296.

CO₂を有効利用するメタン合成試験設備 8 Nm³-CH₄/h

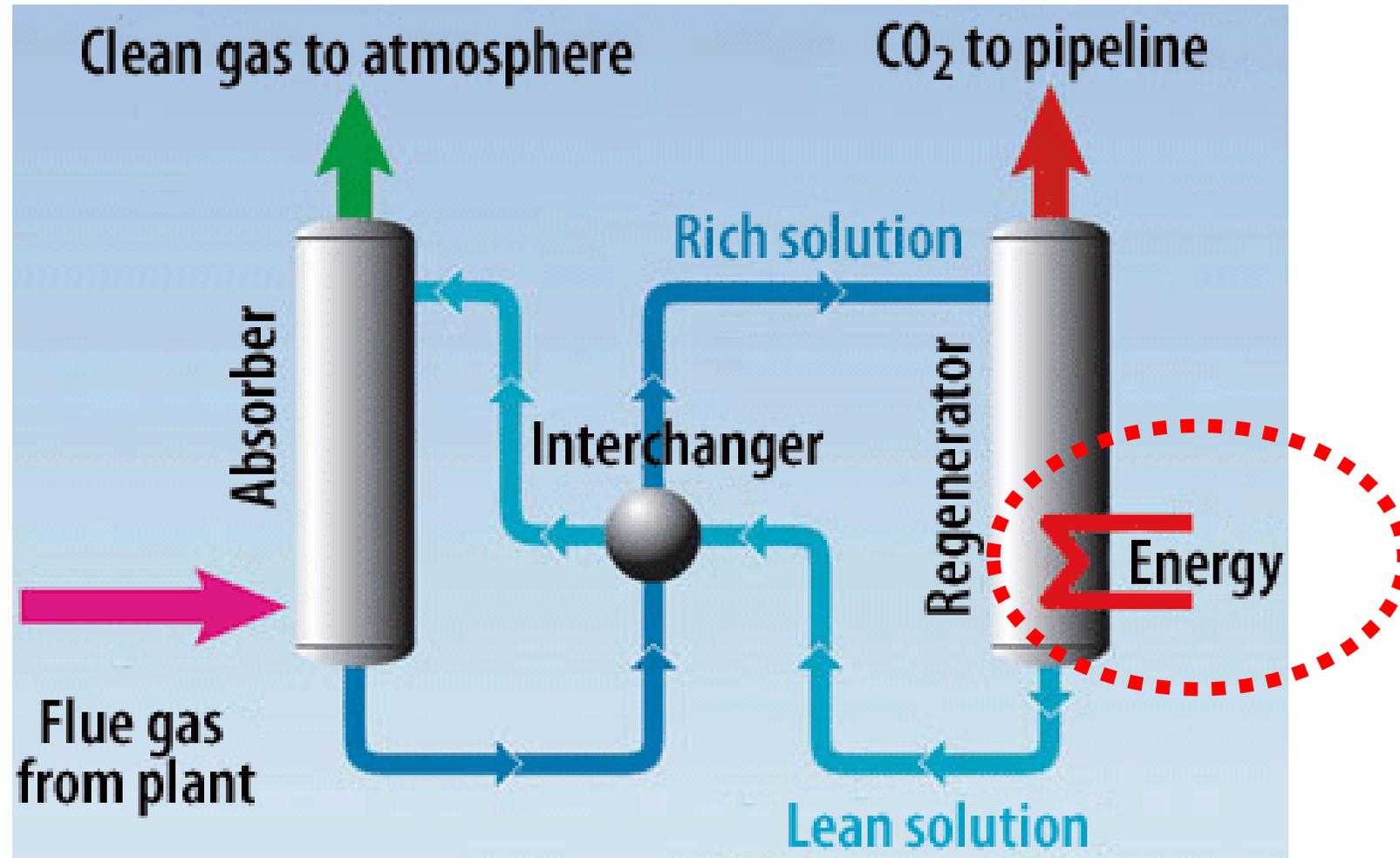
2019年10月16日 NEDOニュースリリース



- 国際石油開発帝石（株）長岡鉱場（新潟県長岡市）の越路原プラント敷地内
- 2019年10月16日に竣工式

メタネーションおよびCO₂分離回収との統合に関する研究開発

吸収液によるCO₂分離回収

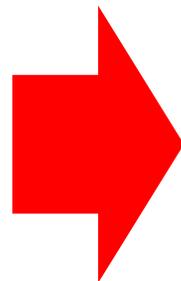


- Monoethanol amine (MEA) is conventionally used. ➡ 4 GJ/ton-CO₂

相分離型吸収剤を用いた省エネCO₂分離プロセス

CO₂吸収前
三成分均一相

- ・ アミン
- ・ エーテル
- ・ 水



CO₂吸収後
二相分離

- ・ CO₂ lean相
- ・ CO₂ rich相

小さい温度差でCO₂吸収・再生サイクルを実現

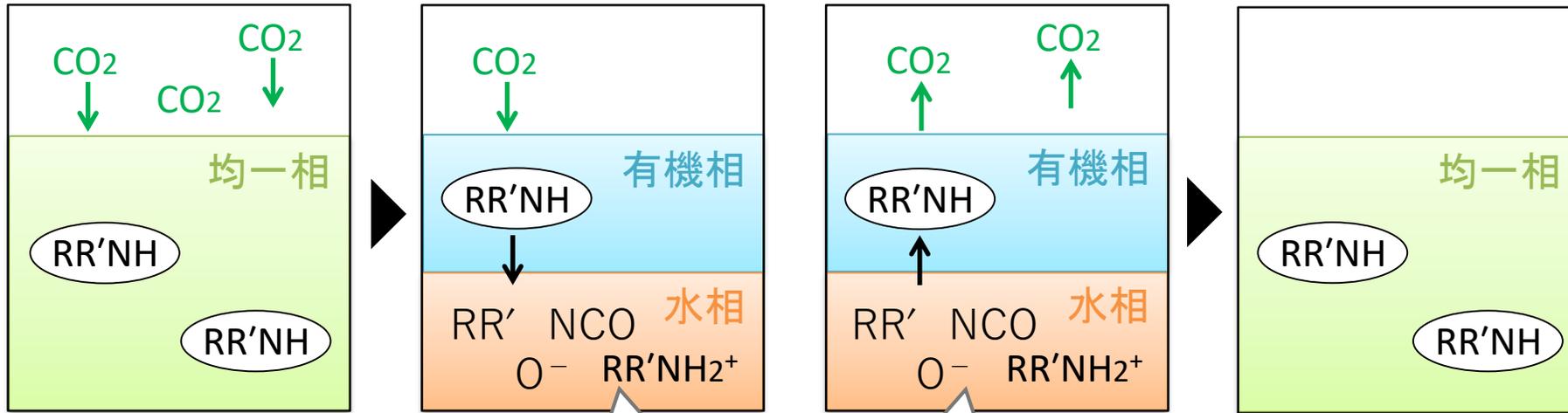


- [1] H. Machida, et al., J. Mol. Liq., 292 (2019), p. 111411
- [2] H. Machida, et al., Int. J. Greenhouse Gas Control, 75 (2018), p. 1
- [3] H. Machida, et al., J. Chem. Thermodyn., 113 (2017), p. 64
- [4] H. Machida, et al., Energy Procedia, 114 (2017), p. 823

CO₂吸収・再生原理

吸収工程（低温）

再生工程（高温）



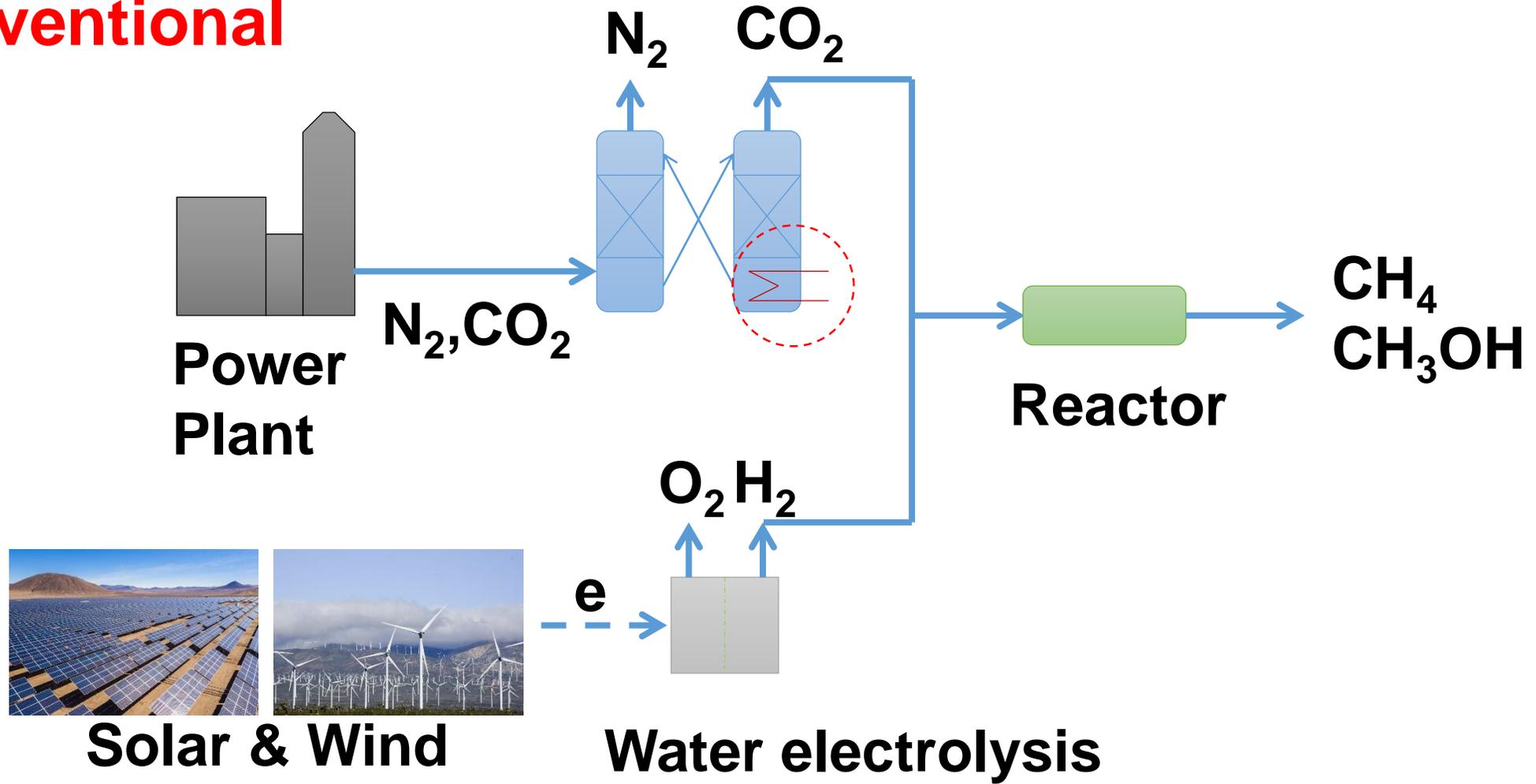
CO₂を吸収した相が分離

中性アミンが有機相に抽出
CO₂再生反応がより進行

低温再生が可能

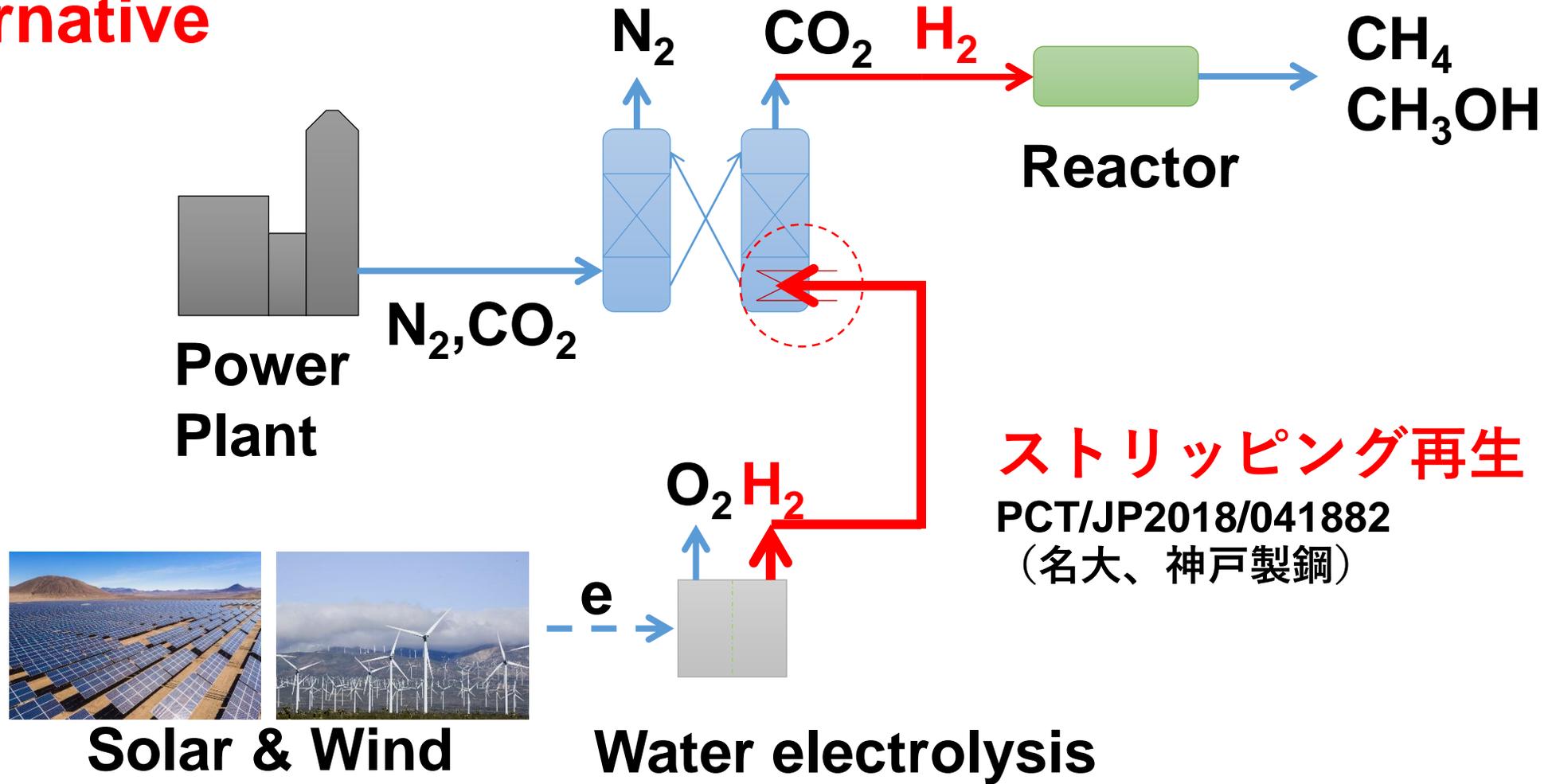
CCU

Conventional



Integrated Post Combustion CO₂ Capture CO₂ Utilization (IPCCU)

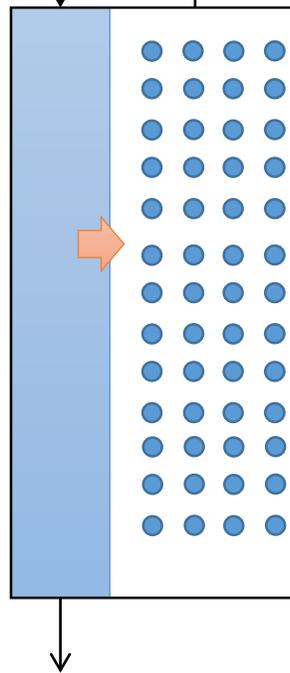
Alternative



ストリッピングの効果

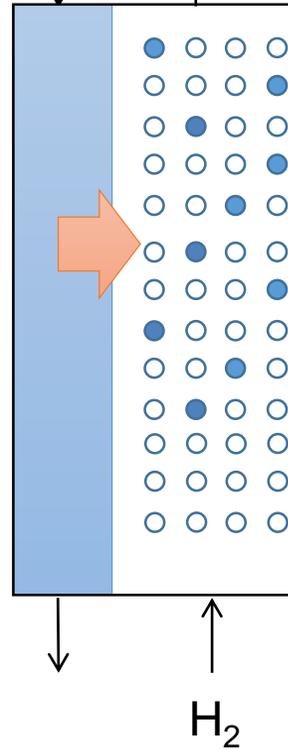
No stripping

solvent CO_2



Stripping

solvent $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$



● : CO_2
○ : H_2

P_{CO_2} decreases

↓

CO_2 solubility decreases

↓

Regeneration rate **increases**

↓

Lower regeneration temperature

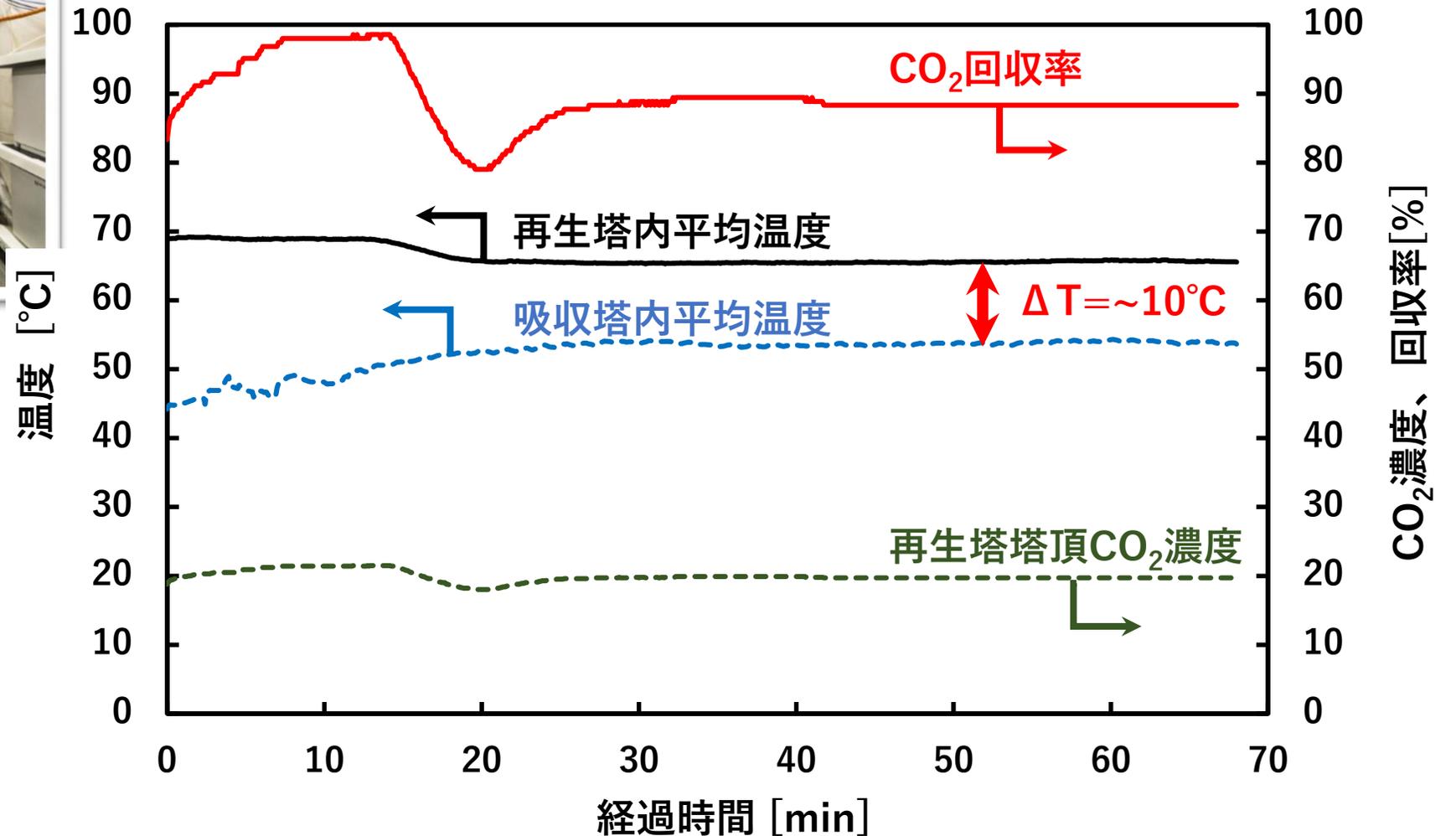
ラボプラント連続試験による概念実証



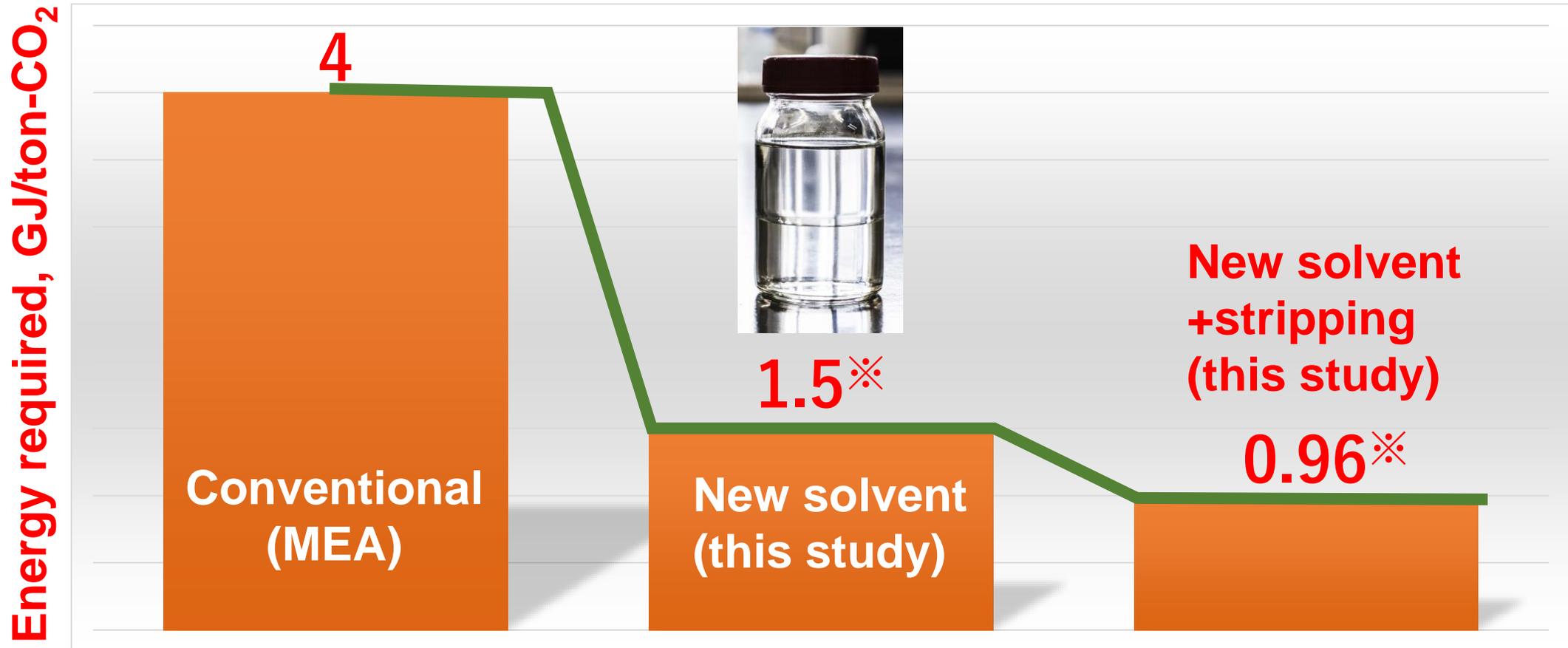
Absorber ~50°C
CO₂ 1 L/min
N₂ 4 L/min

Regenerator ~60°C
Stripping gas(N₂) 3.6 L/min

吸収・再生塔の温度差 10°C で回収率90%を達成



CO₂分離・回収エネルギー



Initial CO₂ pressure 20 kPa, CO₂ recovery 90%

* Combined with self heat recovery

* Equilibrium solubility base

まとめ

- メタネーション実機で想定されるガス組成、温度を網羅する条件下で反応試験を実施
- エンジニアリング的に通用する速度モデルの決定と流動・伝熱解析への適用
- メタネーション反応器内で生じるあらゆる現象（反応、異相間伝熱、触媒充填層内流れ等）を考慮可能な、独自の数値流体解析ソルバーを開発
- CO₂分離回収と利用プロセスの統合を想定したストリップング再生法の提案とその概念実証

謝辞

■ メタネーション

この成果の一部は、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）の委託業務の結果得られたものです。プロジェクトに参画のINPEX(株)、日立造船(株)、産業技術総合研究所を含むご関係各位に感謝します。

■ 省エネルギーCO2分離回収

本研究は、JST戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発（ALCA）（JPMJAL1511、代表 町田 洋）、並びに神戸製鋼(株)の支援を受けて実施されたものです。

■ 名古屋大学

助教	町田 洋
特任助教	Zhang Wei
特任助教	Choi Cheolyong
特任助教	柳瀬 慶一
博士研究員	チャンクウイン