



未来を拓く無機膜環境・エネルギー技術シンポジウム

製鉄所排出CO₂を用いた CCUメタノール合成技術開発

2022年 11月 2日

JFEスチール株式会社

スチール研究所 環境プロセス研究部

紫垣 伸行

鉄鋼業からのCO₂排出量および鉄鋼製造プロセスにおけるCO₂排出削減

製鉄所排出CO₂を用いたCCUメタノール合成技術開発（FY2015～）

- ・ 低コスト型CO₂分離PSA開発
- ・ H₂O膜分離型反応器（膜反応器）開発

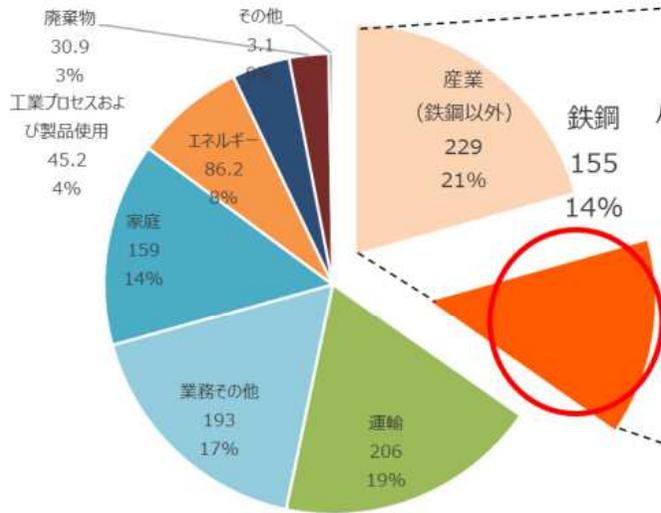
CCUメタノール合成NEDOプロジェクト（FY2021～）

CCUメタノール合成 技術開発ロードマップ

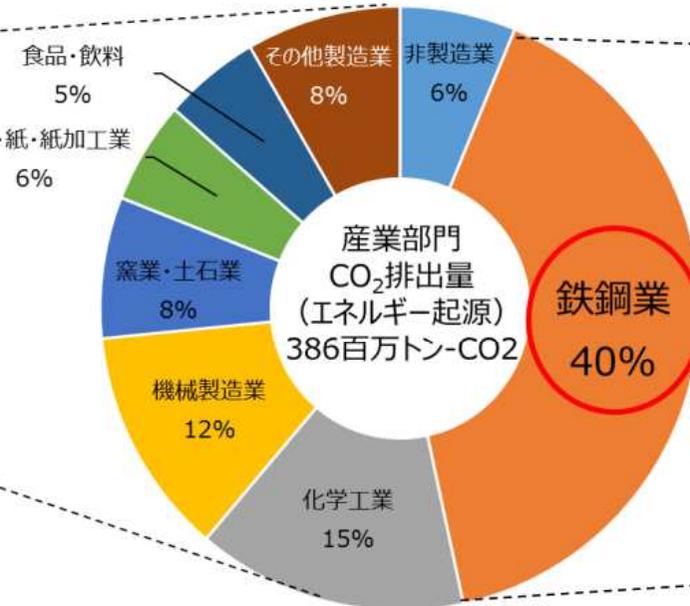
鉄鋼業からのCO₂排出量

出典:「トランジションファイナンス」に関する鉄鋼分野における技術ロードマップ (2021年10月 METI)

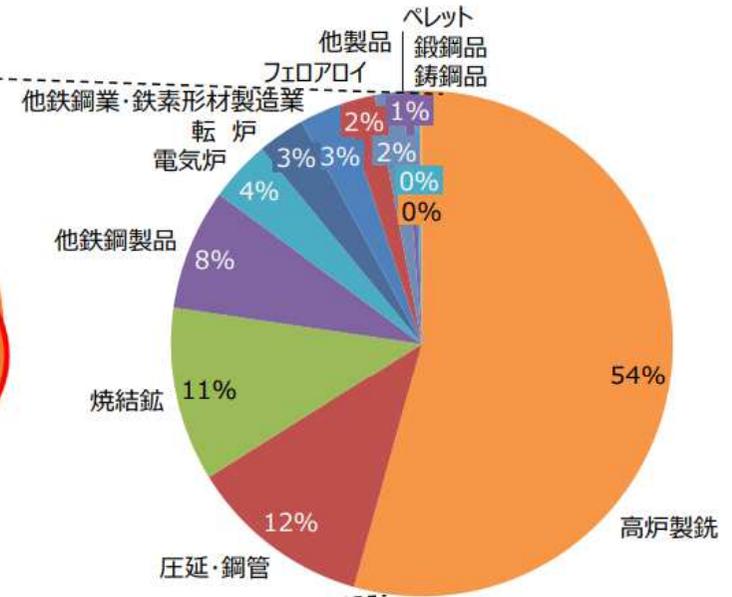
我が国全体 (2019年度)



産業部門 (2019年度)



鉄鋼業排出内訳 (2019年度)



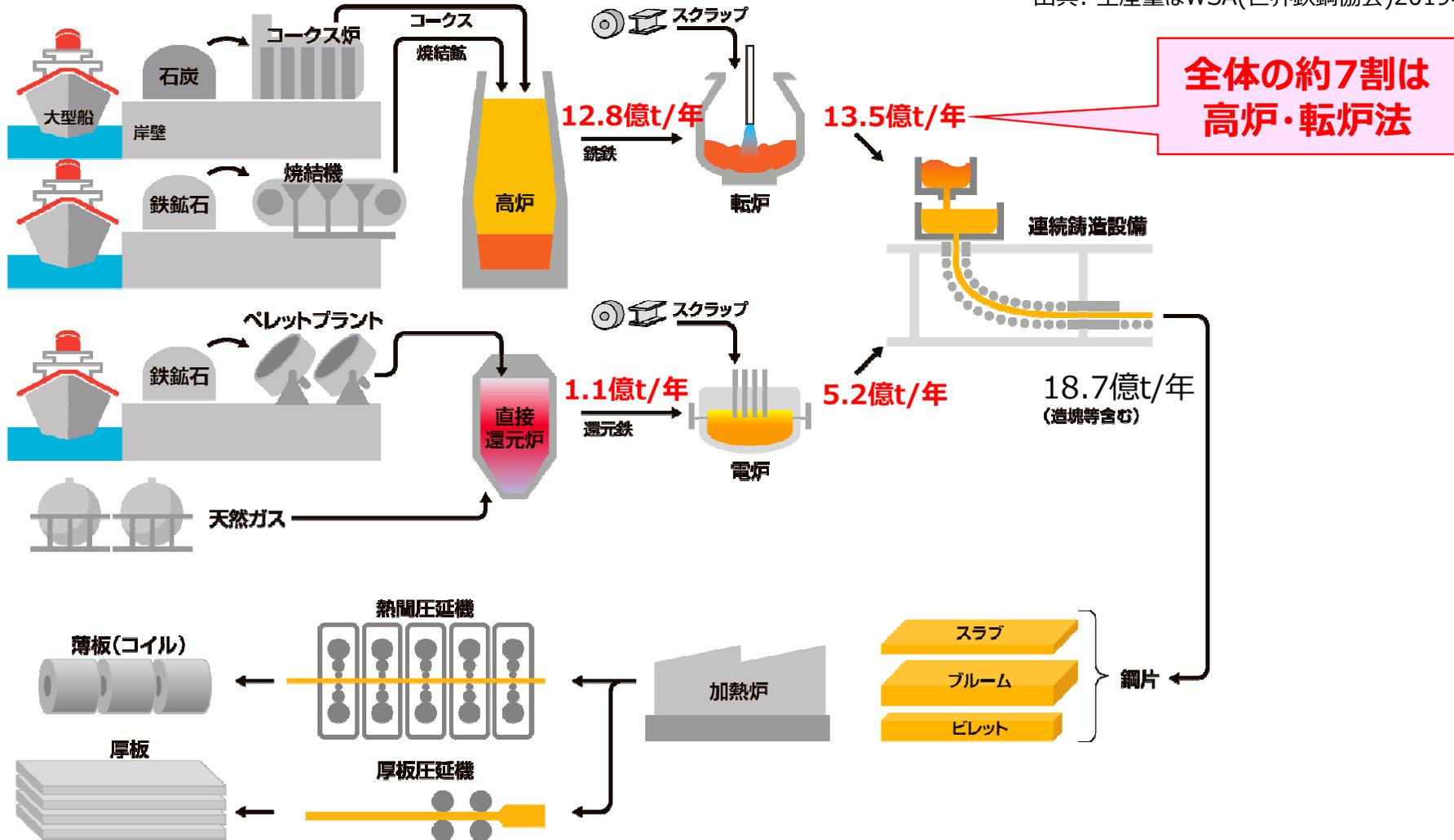
※中段の数値は二酸化炭素排出量 (百万トン)

(出典) 国立研究開発法人国立環境研究所「日本の温室効果ガス排出量データ」(2019年度確報値)

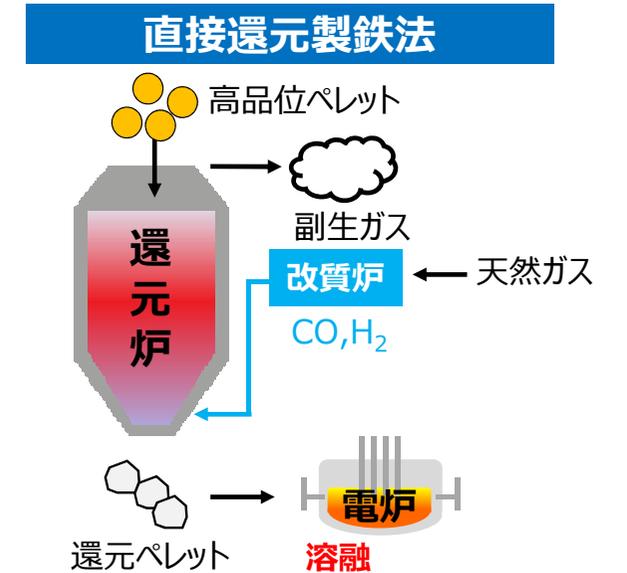
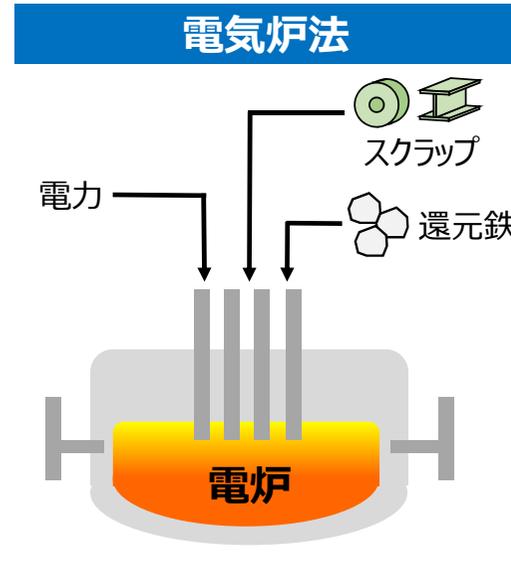
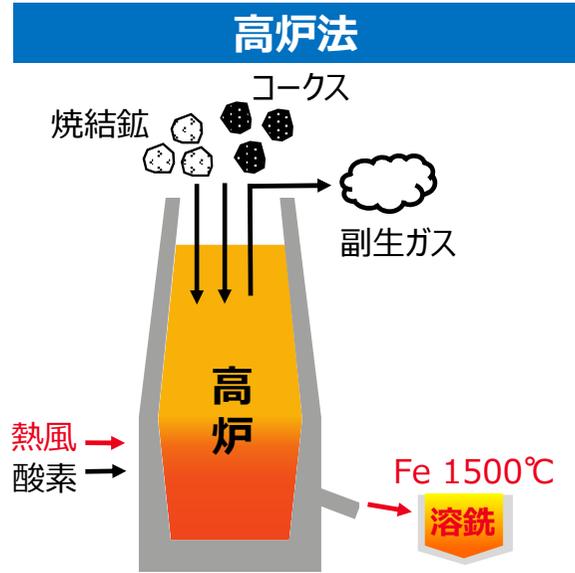
(出典) 経済産業省「総合エネルギー統計」(2019年度確報値)

鉄鋼製造プロセス 原料から製品まで

出典：生産量はWSA(世界鉄鋼協会)2019年統計データより



カーボンニュートラル製鉄に向けた各プロセスの優位性と問題点



優位性	問題点
<ul style="list-style-type: none"> ● 生産性が高い ● 既存設備を使用可能 ● 低品位鉱石使用可能 ● 高級鋼生産可能 	<ul style="list-style-type: none"> ● CO₂排出量が少ない
<ul style="list-style-type: none"> ● コークスをカーボンニュートラル還元材(水素、メタン等)に置換する必要あり ● CCUS*の活用が不可欠 ● 水素還元時、炉内温度低下対策が必要 ● 水素コストが高い 	<ul style="list-style-type: none"> ● 生産性が低い ● 高級鋼の製造困難 ● スクラップのみでは鉄源不足 ● カーボンニュートラル電源必要 ● 電力コストが高い(国内)
	<ul style="list-style-type: none"> ● CO₂排出量が少ない ● 100%水素還元が可能となればカーボンニュートラル実現可能
	<ul style="list-style-type: none"> ● 高品位鉱石のみ使用可能 ● 水素還元時、炉内温度低下対策が必要 ● 水素コストが高い ● 設備投資金額が高い

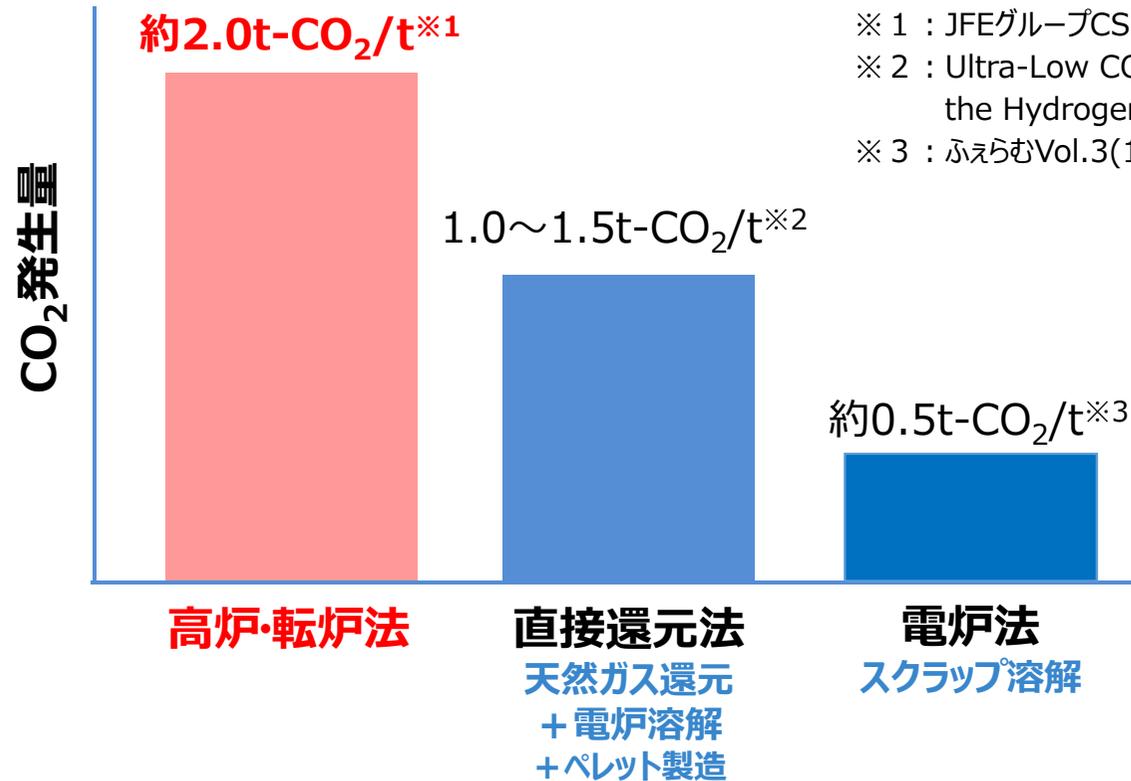
*CCUS: Carbon Capture, Utilization and Storage

各鉄鋼製造プロセスとCO₂発生量

高炉・転炉法：

- ① 鉄鉱石中の酸化鉄から酸素を取り除くためにカーボンを使用する（還元材）
- ② 鉄分を溶解するための熱エネルギーにカーボンの燃焼を利用する（熱源）

→直接還元法や電炉法に比べてCO₂発生量が多い

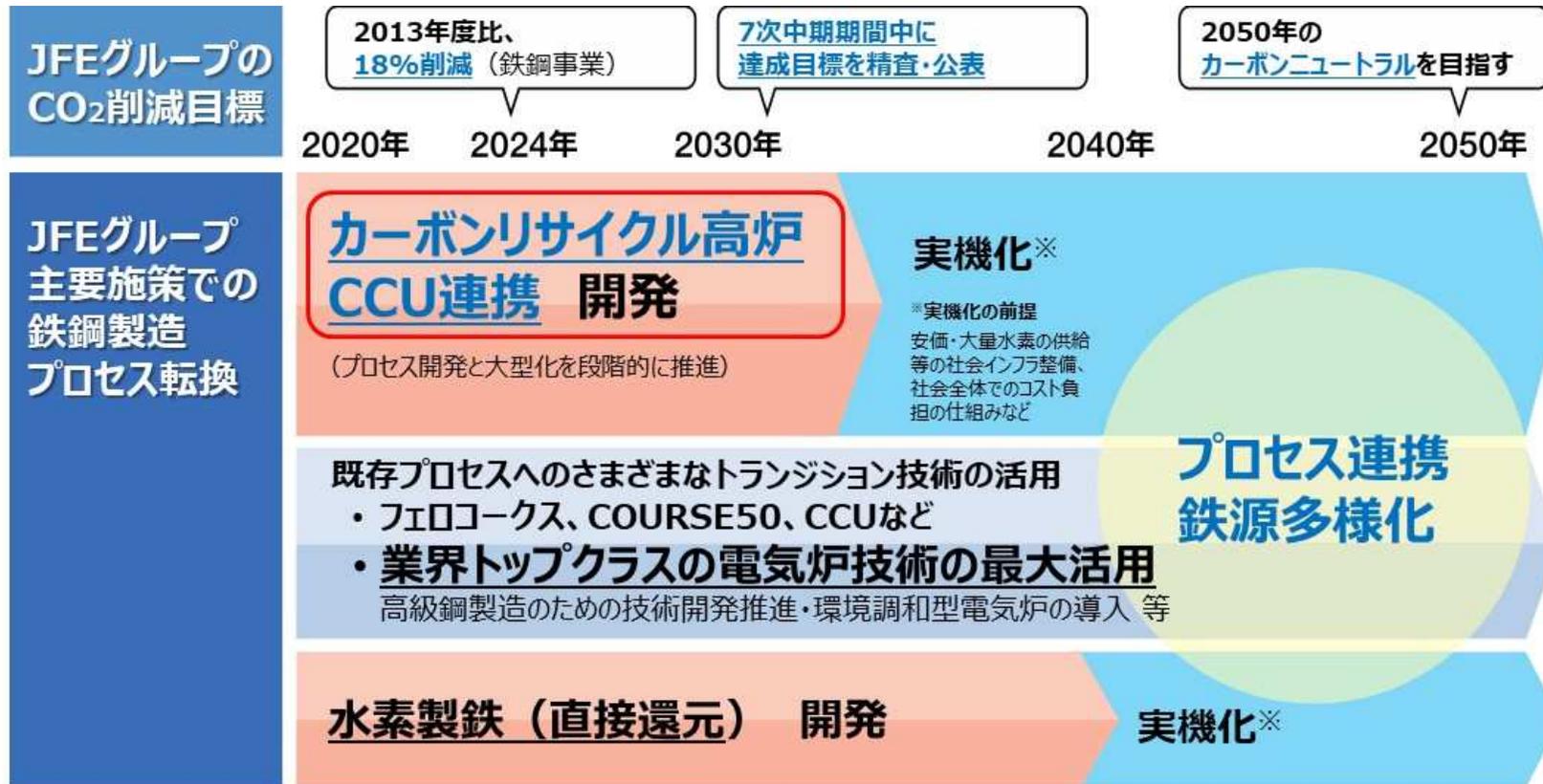


※ 1 : JFEグループCSR報告書(2020)

※ 2 : Ultra-Low CO₂ Ironmaking: Transitioning to the Hydrogen Economy - Midrex Technologies, Inc.など

※ 3 : ふえらむVol.3(1998)No.1など

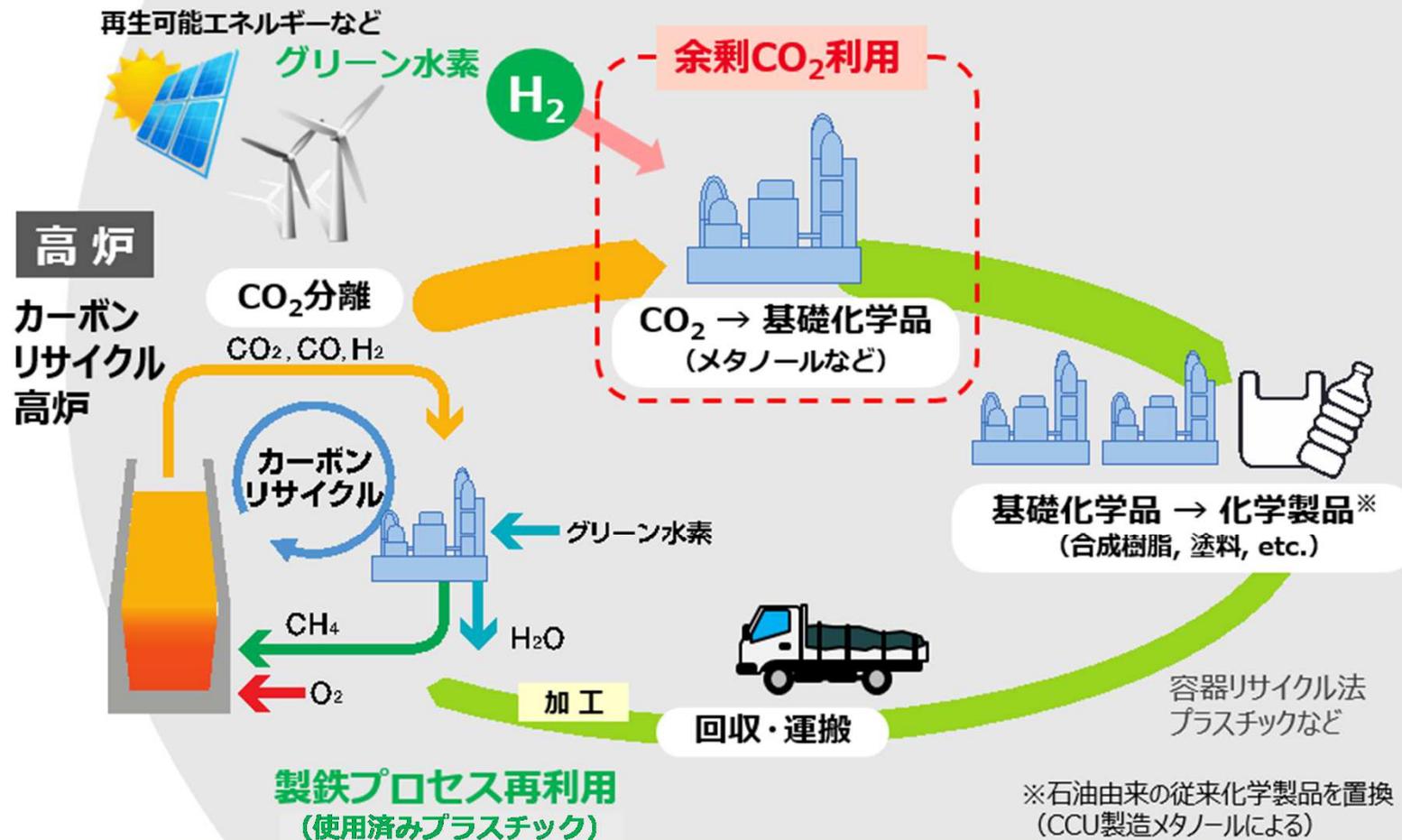
- 2050年にカーボンニュートラルを実現する新技術の早期確立に向けた研究開発を加速
- カーボンリサイクル高炉+CCUや水素製鉄（直接還元）を主軸とし、様々な超革新的技術開発に複線的にアプローチ
- 業界トップクラスの電気炉技術の最大活用



カーボンリサイクル高炉とCO₂有効利用 (CCU)

出典. JFEグループ環境経営ビジョン2050説明会資料
(2021/5/25)

- CO₂削減を目的として高炉でのカーボンリサイクル最大化を推進
- 余剰CO₂についても基礎化学品(メタノール他)製造によりCO₂排出削減



鉄鋼業からのCO₂排出量および鉄鋼製造プロセスにおけるCO₂排出削減

製鉄所排出CO₂を用いたCCUメタノール合成技術開発 (FY2015~)

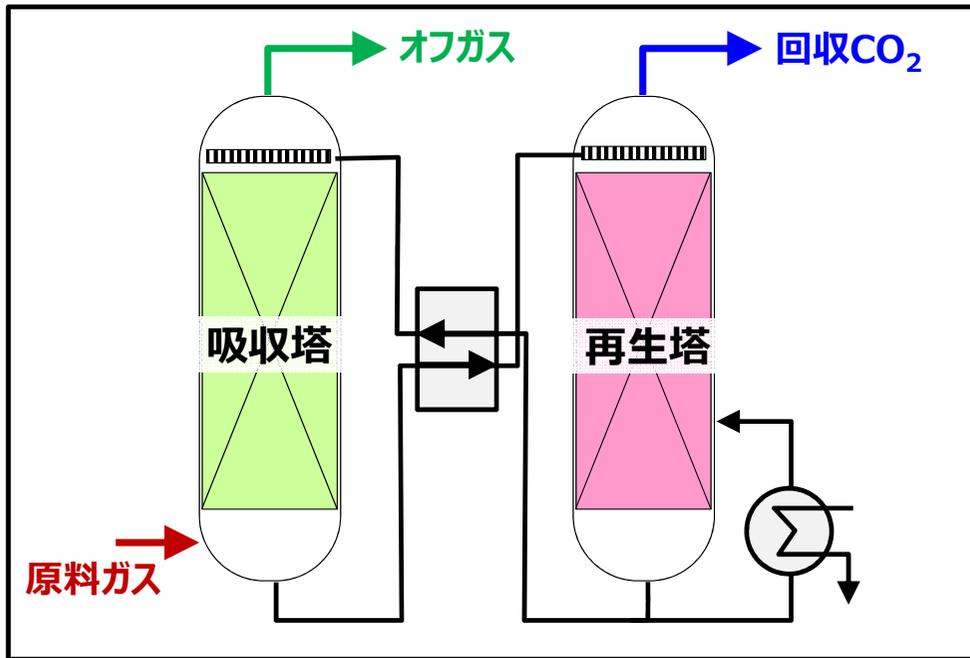
- ・ **低コスト型CO₂分離PSA開発**
- ・ H₂O膜分離型反応器（膜反応器）開発

CCUメタノール合成NEDOプロジェクト (FY2021~)

CCUメタノール合成 技術開発ロードマップ

CO₂分離プロセス 化学吸収法と物理吸着法

化学吸収法 Chemical absorption

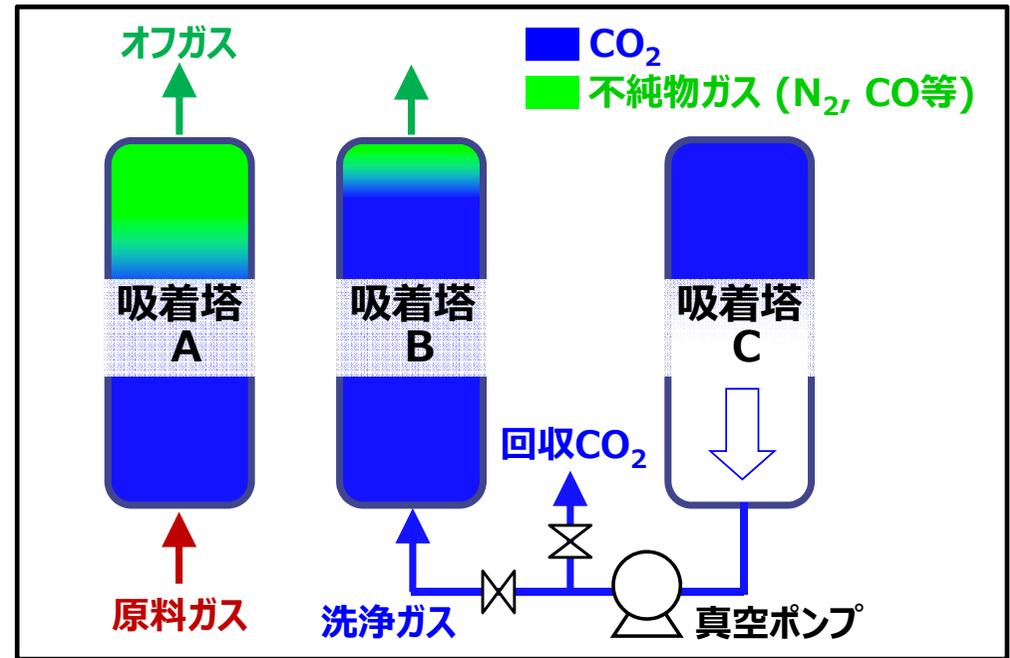


【原理】CO₂吸収（アミン系吸収液）
→ CO₂放散（吸収液再生）

分離エネルギー 熱（再生塔）+ 電気（液循環）

回収CO₂濃度 > 99%（高純度回収）

物理吸着法 Physical adsorption



【原理】CO₂吸着（ゼオライト）
→ CO₂脱着（真空ポンプ）

分離エネルギー 電気（真空ポンプ、ブロウ）

回収CO₂濃度 90~99%（回収濃度制御可）

物理吸着法による高炉ガスCO₂分離

物理吸着法 → 圧カスイング吸着法 (Pressure Swing Adsorption : PSA)

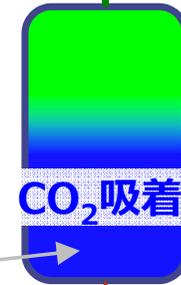
※吸着剤に必要な性能

- CO₂有効吸着量 ① 大
- CO₂選択性 ①/② 大

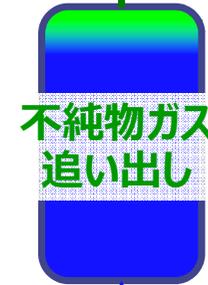
吸着剤 13Xゼオライト
(ZeolumF-9HA, TOSOH)



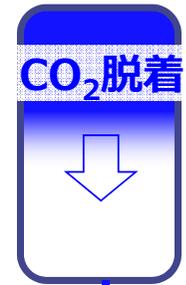
吸着オフガス



洗浄オフガス



■ CO₂
■ 不純物ガス (N₂, CO等)

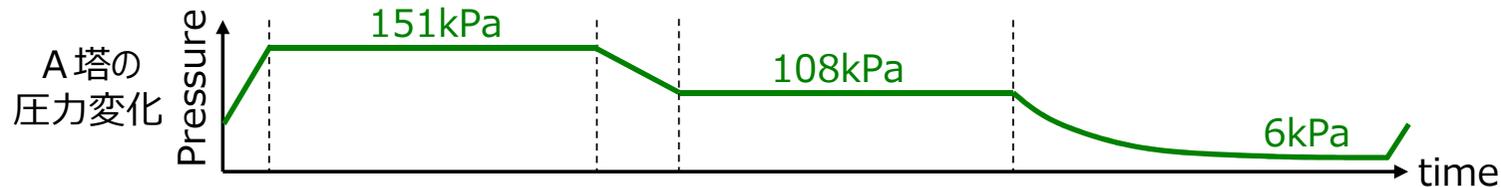
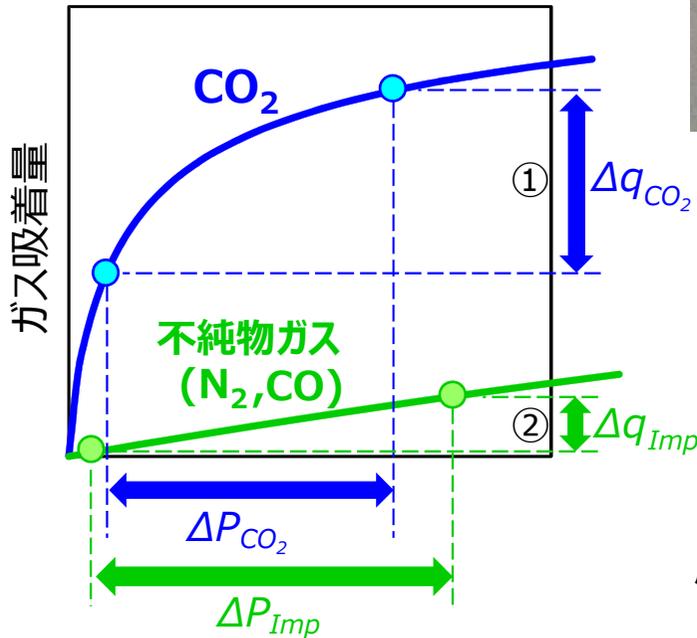


真空ポンプ

吸着工程 (100sec) 洗浄工程 (100sec) 脱着工程 (100sec)

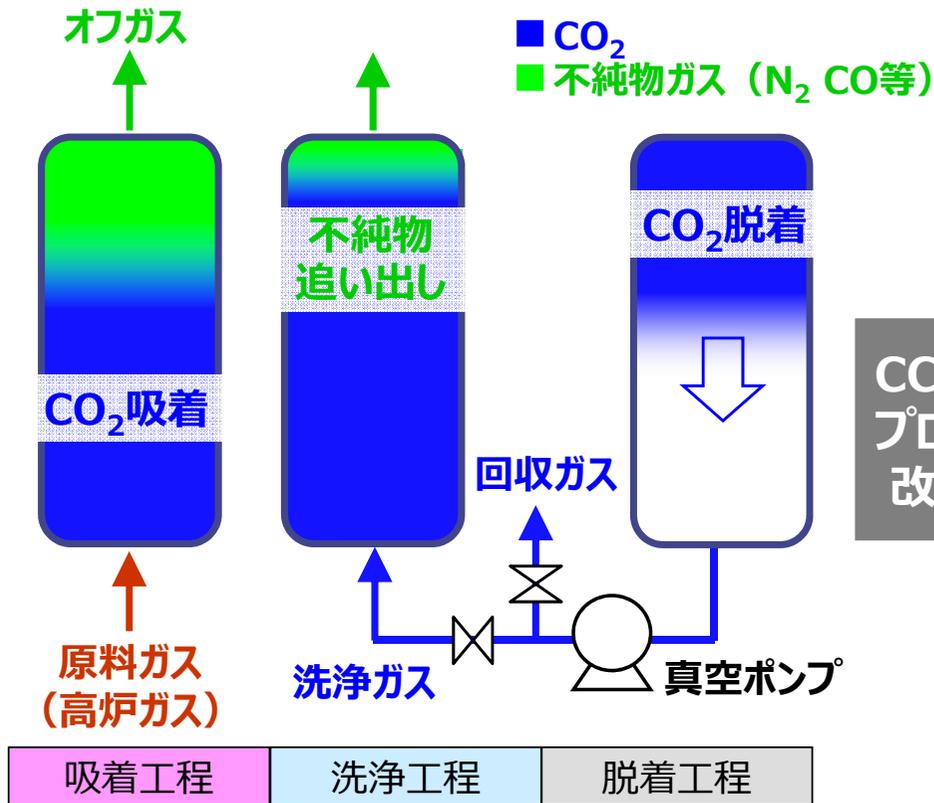
←..... サイクルタイム→

A塔	原料ガス	降圧	洗浄ガス	待機	脱着(CO ₂ 回収)	昇圧
B塔	脱着(CO ₂ 回収)	昇圧	原料ガス	降圧	洗浄ガス	待機
C塔	降圧	洗浄ガス	待機	脱着(CO ₂ 回収)	昇圧	原料ガス



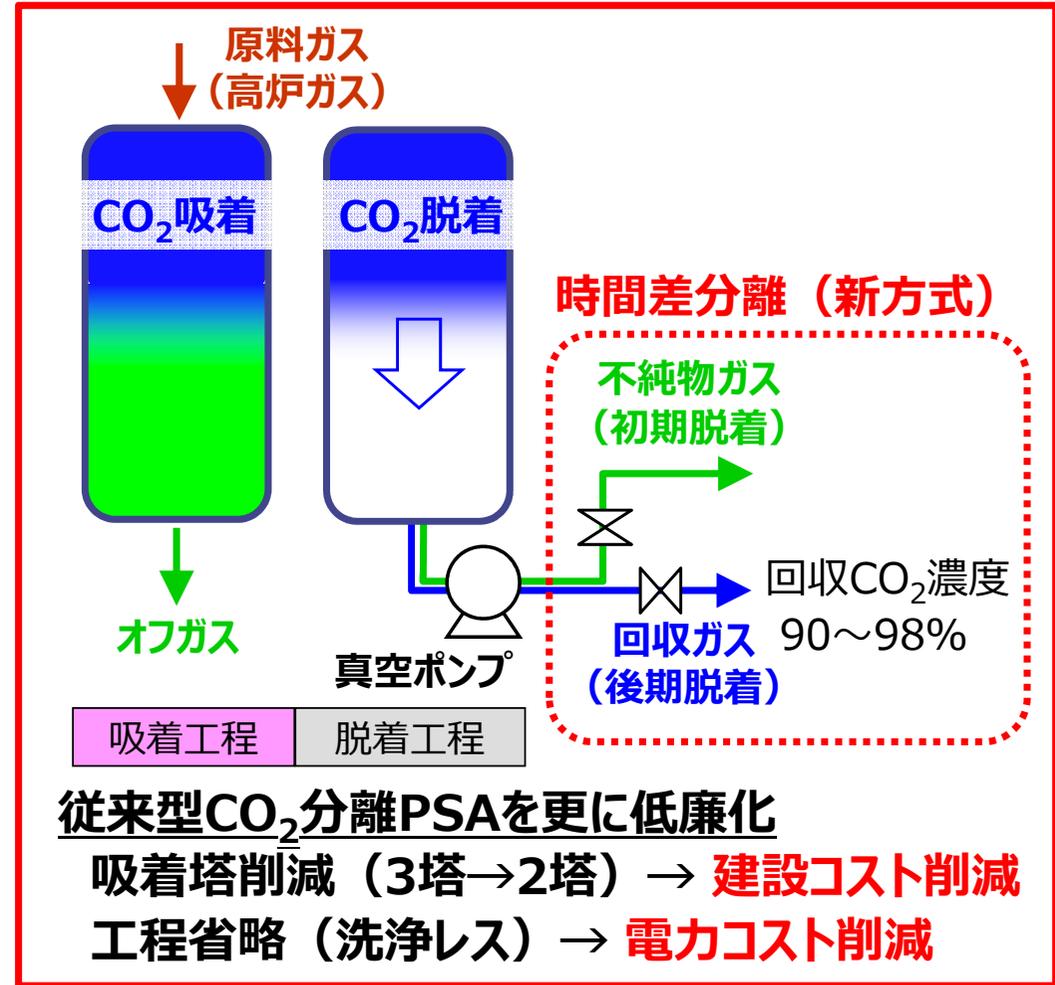
低コスト型CO₂分離PSA開発

従来型CO₂分離PSA



CCU用
プロセス
改良

低コスト型CO₂分離PSA (ガス分取型2塔式)



従来型CO₂分離PSAを更に低廉化

吸着塔削減 (3塔→2塔) → **建設コスト削減**
 工程省略 (洗浄レス) → **電力コスト削減**

回収CO₂濃度 ~99%
 CO₂貯留 (CCS) 向け高純度CO₂分離用

脱着ガスの組成変動を利用したPSAガス分離

Ref. Shigaki, N., et al. International Journal of Greenhouse Gas Control 120 (2022) 103763, 1-14

ガス分子の極性に依存する吸着挙動の差
 → 吸着等温線の線形性・非線形性の差

e.g. 13Xゼオライトの場合

N₂・・・弱吸着, Henry型 (線形)

CO₂・・・強吸着, Langmuir型 (非線形)

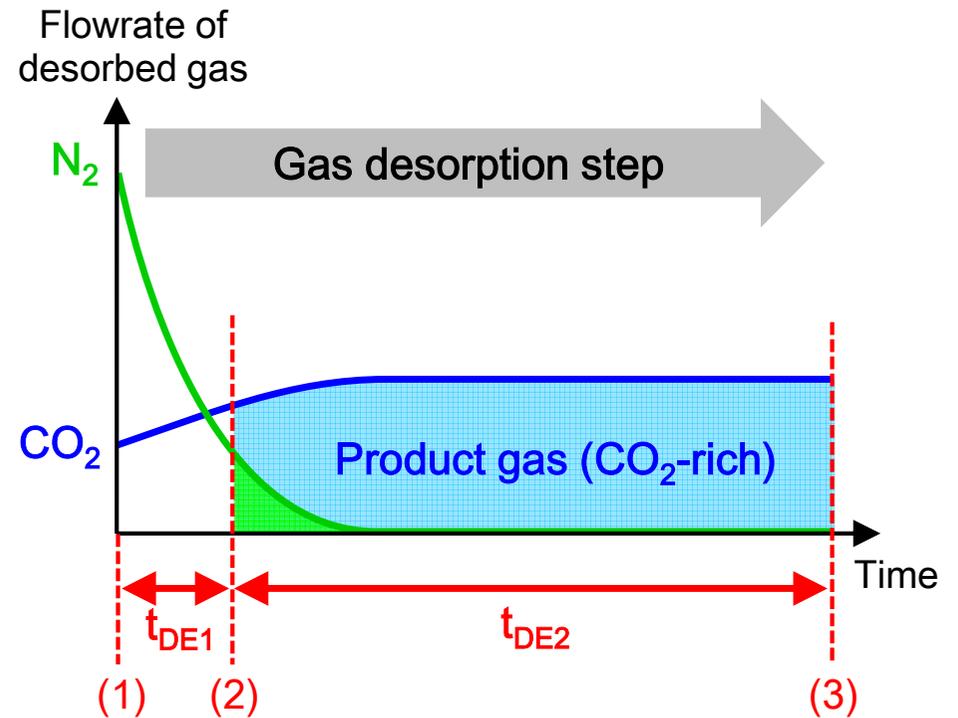
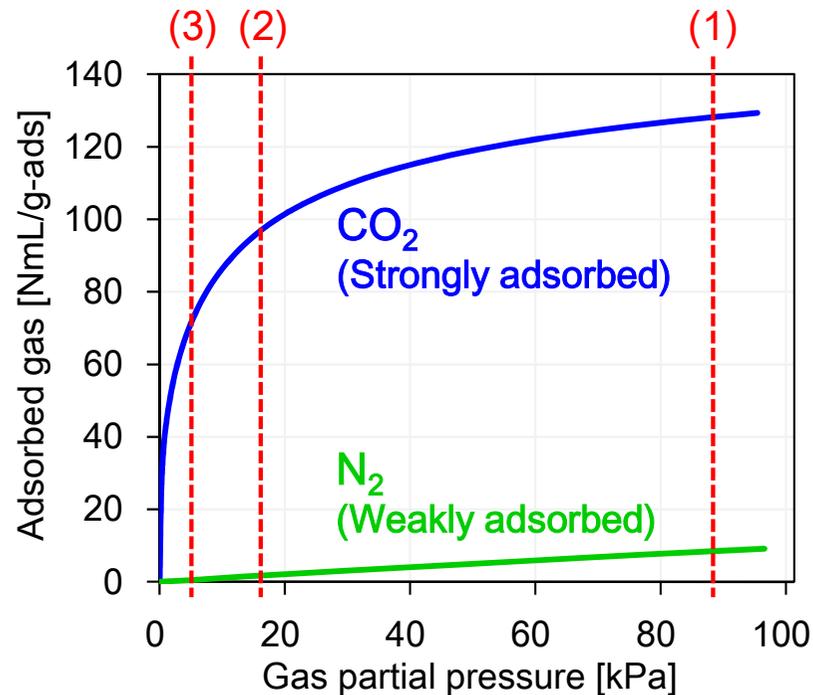


PSA脱着工程において脱着ガス組成が変動

N₂・・・先に脱着

CO₂・・・遅れて脱着 (一部はN₂と共に脱着)

⇒ 初期脱着ガスと後期脱着ガスを時間差で分取



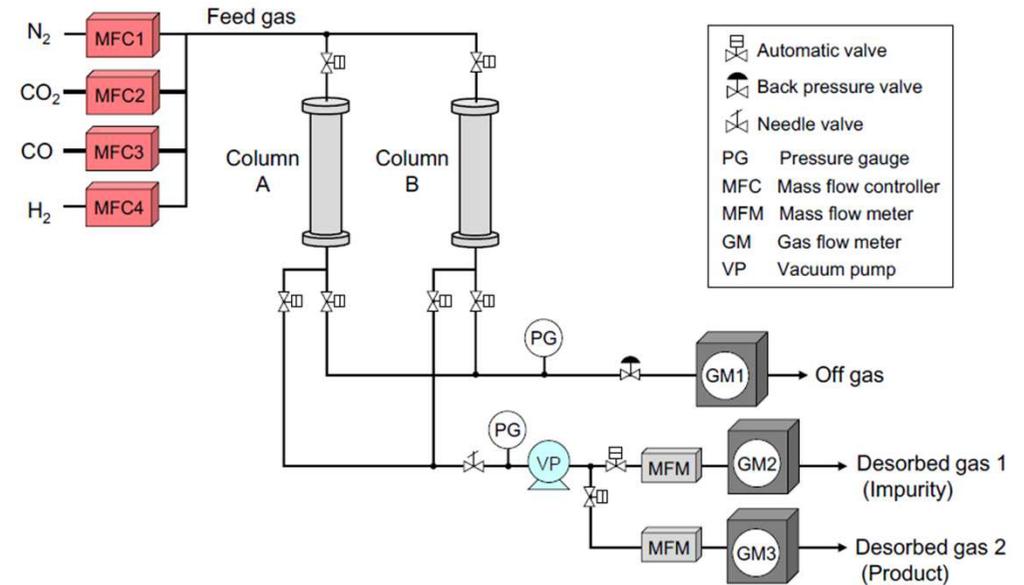
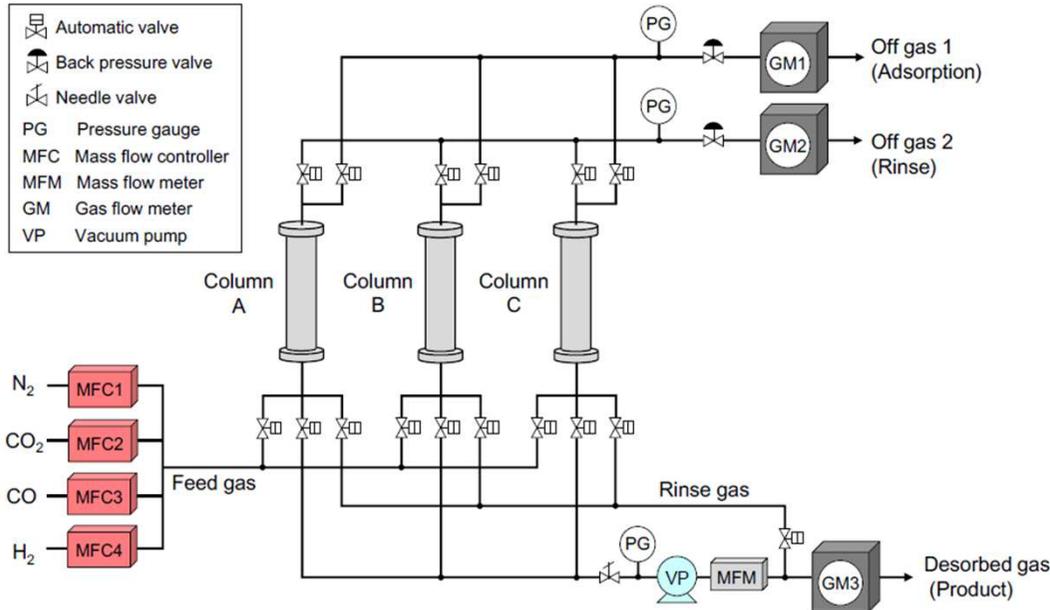
ラボPSA実験 (従来型3塔式, ガス分取型2塔式)



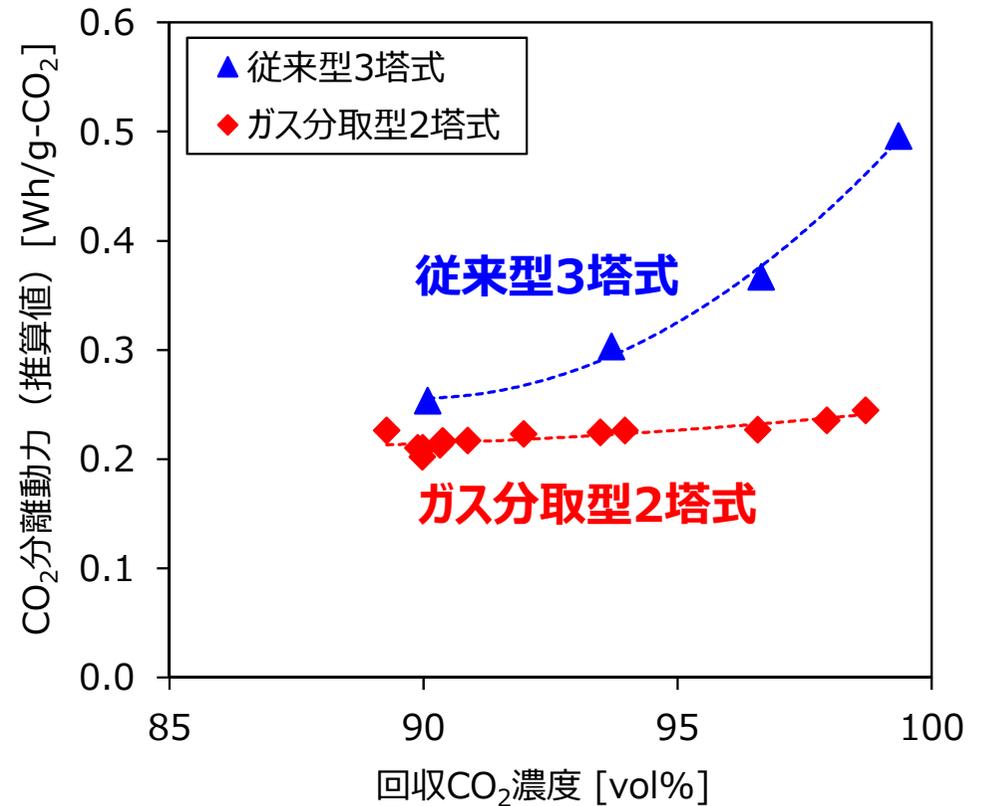
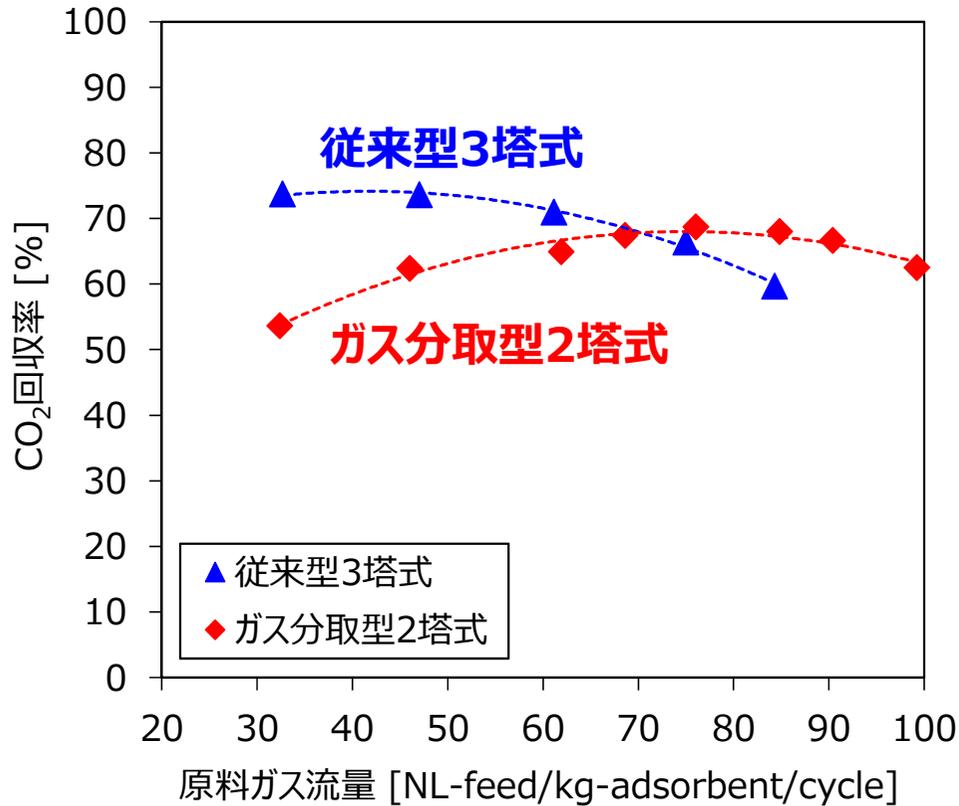
従来型3塔式

ガス分取型2塔式

Adsorbent	Type	13X zeolite
	Pellet diameter [mm]	1.5
Adsorption column	Weight of adsorbent in column [g]	190
	Inner diameter [mm]	43
VPSA operation	Feed gas flow rate [Nm ³ /h]	5.3
	Feed gas composition [vol%]	49 N ₂ 22 CO ₂ 24 CO 5 H ₂
	Target pressure at bottom of column [kPa]	Adsorption 151 Desorption 6
	CO ₂ purity of product gas [vol%]	90-99
	Cycle time [s/cycle]	3-column VPSA 210-546 2-column GF-VPSA 140-440



ラボPSA実験 CO₂分離性能比較

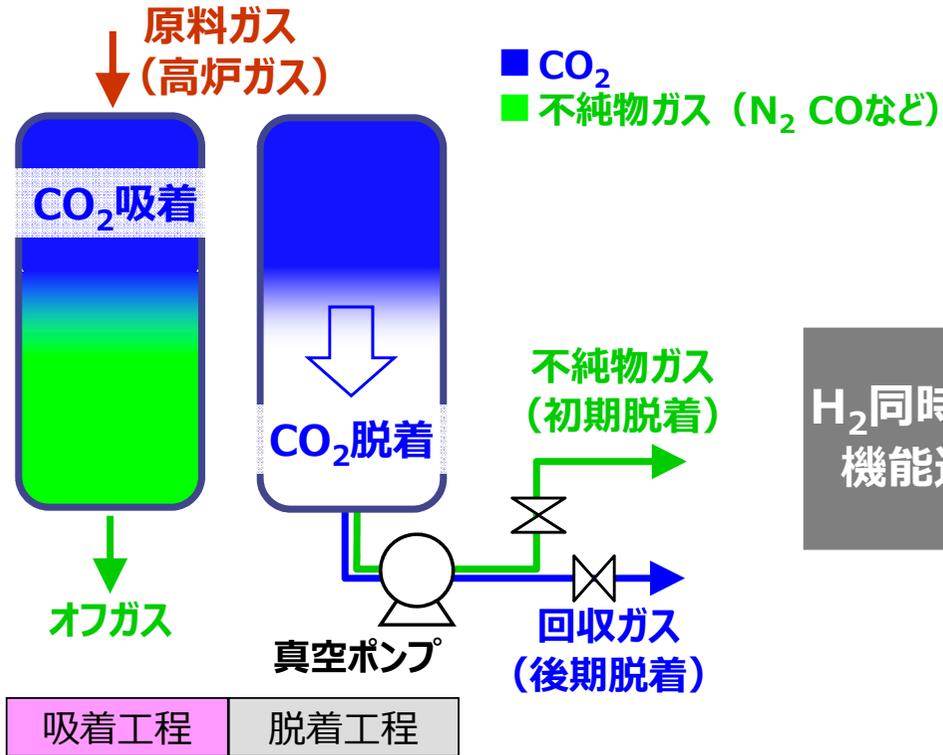


※CO₂分離動力はラボPSA実験時の吸着剤温度変動から推定
 実際のCO₂分離動力は今後ベンチ試験にて評価

※謝辞
 本成果は、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）の委託業務
 「次世代火力発電等技術開発／次世代火力発電基盤技術開発／CO₂有効利用技術開発」の結果得られたものです。

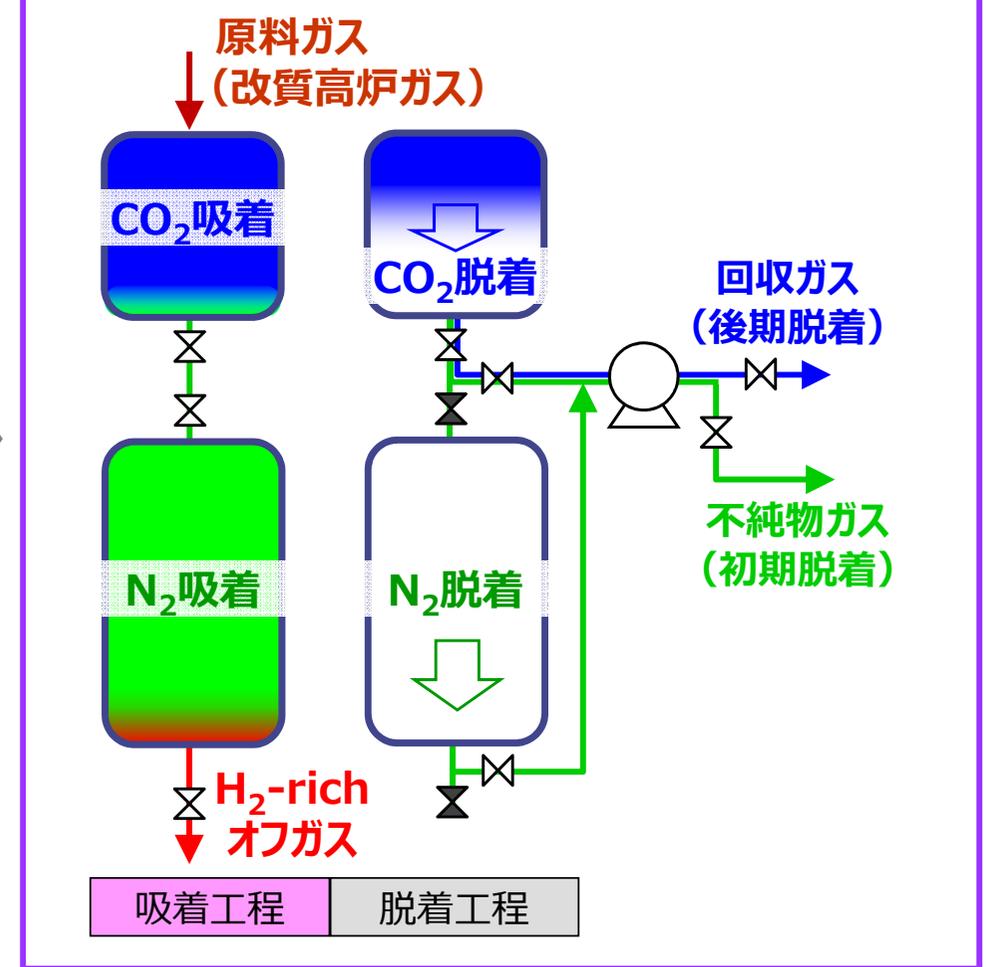
CO₂-H₂同時分離PSA (タンDEM吸着塔)

低コスト型CO₂分離PSA (ガス分取型2塔式)



シフト改質 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) により
高炉ガス中のH₂増幅可能 ⇒ 水素供給ポテンシャル拡大

CO₂-H₂同時分離PSA (タンDEM吸着塔)



鉄鋼業からのCO₂排出量および鉄鋼製造プロセスにおけるCO₂排出削減

製鉄所排出CO₂を用いたCCUメタノール合成技術開発 (FY2015~)

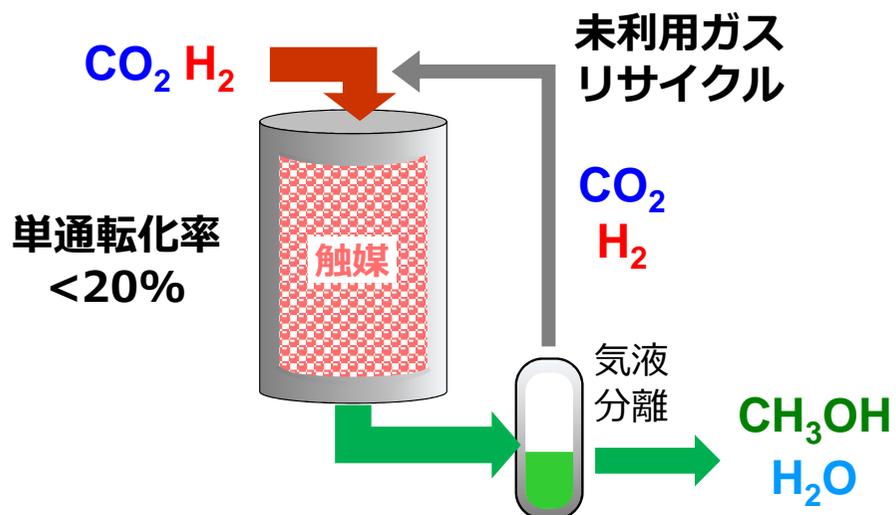
- ・ 低コスト型CO₂分離PSA開発
- ・ **H₂O膜分離型反応器 (膜反応器) 開発**

CCUメタノール合成NEDOプロジェクト (FY2021~)

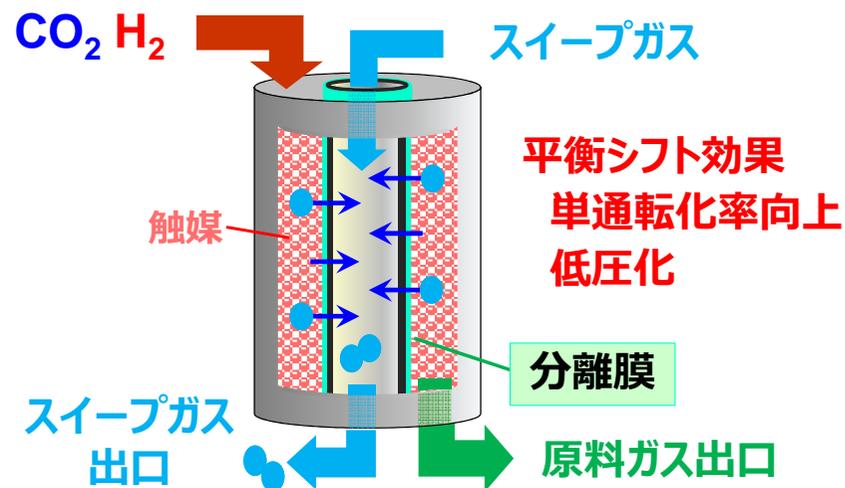
CCUメタノール合成 技術開発ロードマップ

膜反応器によるメタノール合成

従来型反応器



膜反応器



分離膜透過物	H ₂ O, CH ₃ OH	H ₂ O	CH ₃ OH
平衡シフト効果	◎	○	○
分離膜選択性	○	◎	△
蒸留塔簡略化	△	○	△

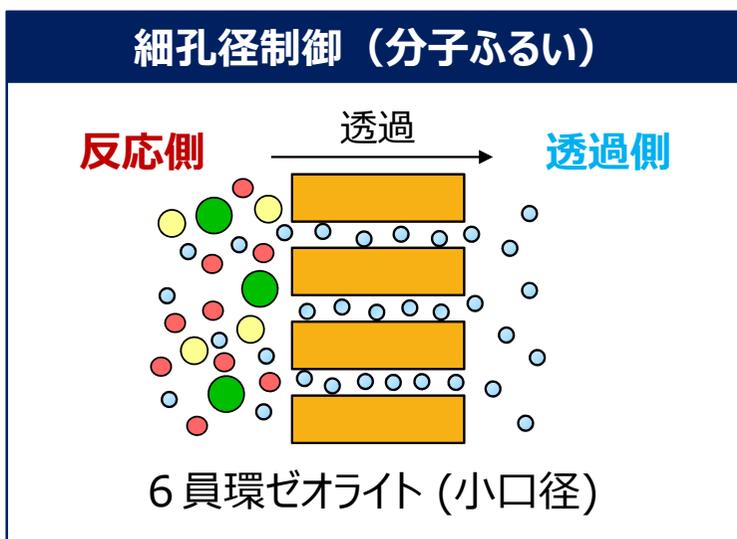
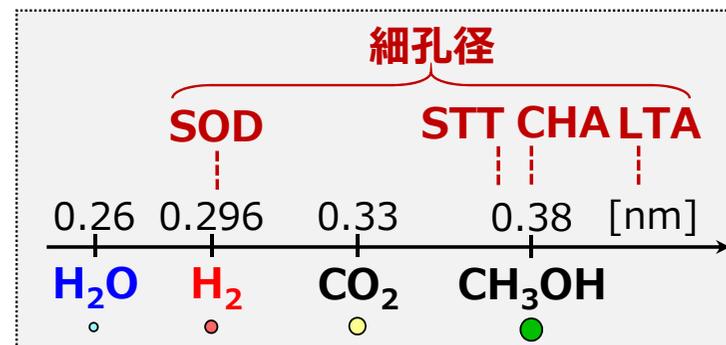
**H₂O膜分離型反応器
選定**

H₂O膜分離型反応器に適したゼオライト膜の選定

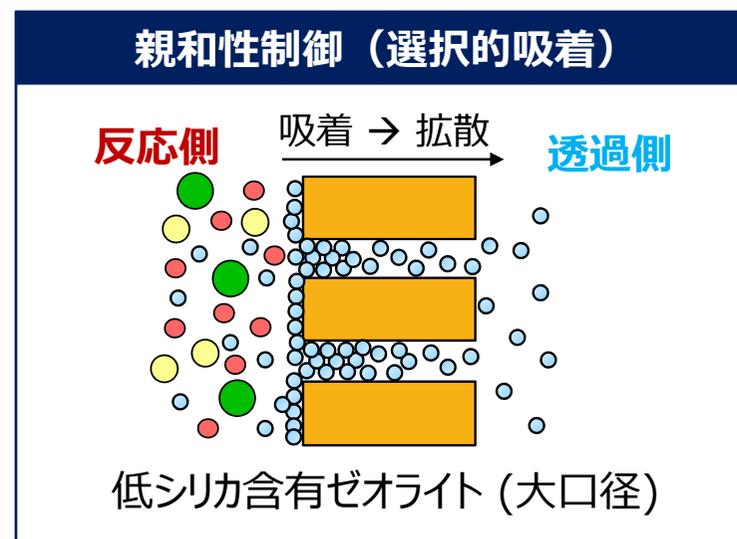
H₂O膜分離型反応器用ゼオライト膜の選定

- ・高いH₂O選択分離性
- ・高いH₂O透過性

→ これらを**同時に達成可能**なゼオライト膜が必要



SOD

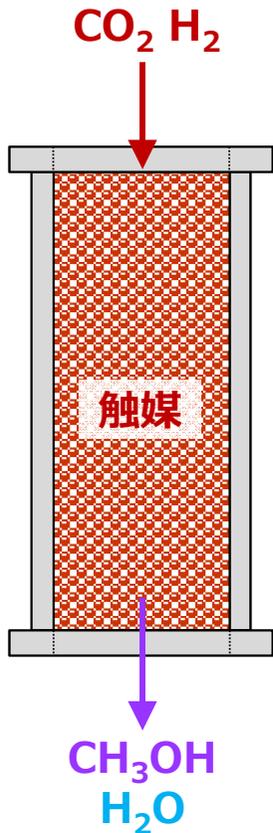


LTA / STT / CHA

H₂O膜透過性能ラボ評価結果より、LTAゼオライト膜を選定

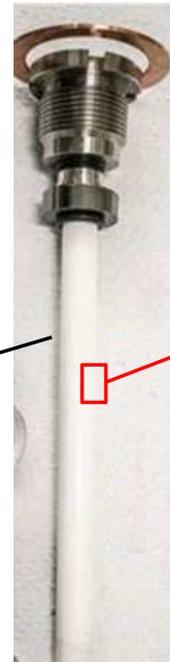
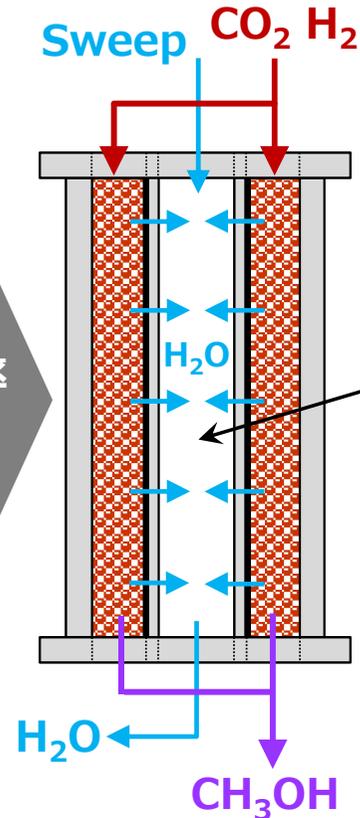
高効率メタノール合成反応器 (H₂O膜分離型反応器)

従来反応器

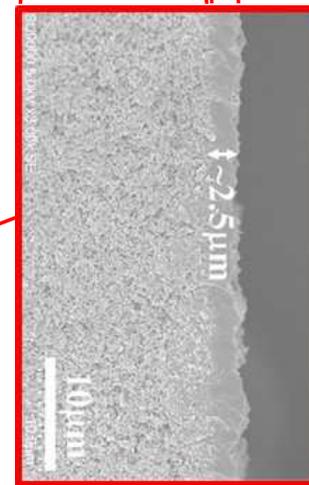


反応効率
大幅UP

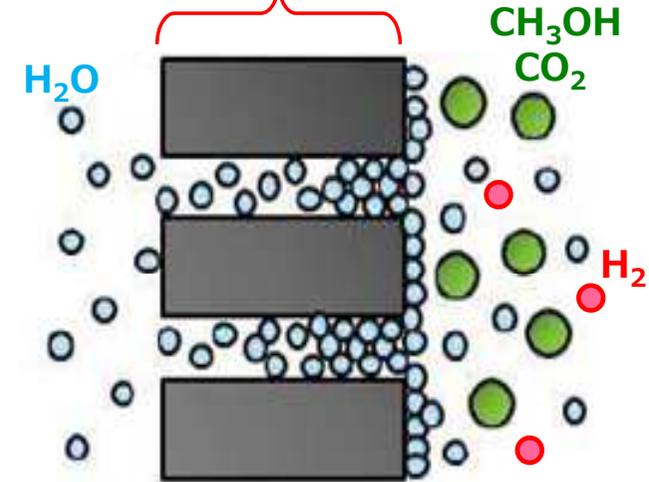
H₂O膜分離型反応器 (JFE-RITE)



支持体
(多孔質アルミナ)



LTAゼオライト膜
(内管表面)



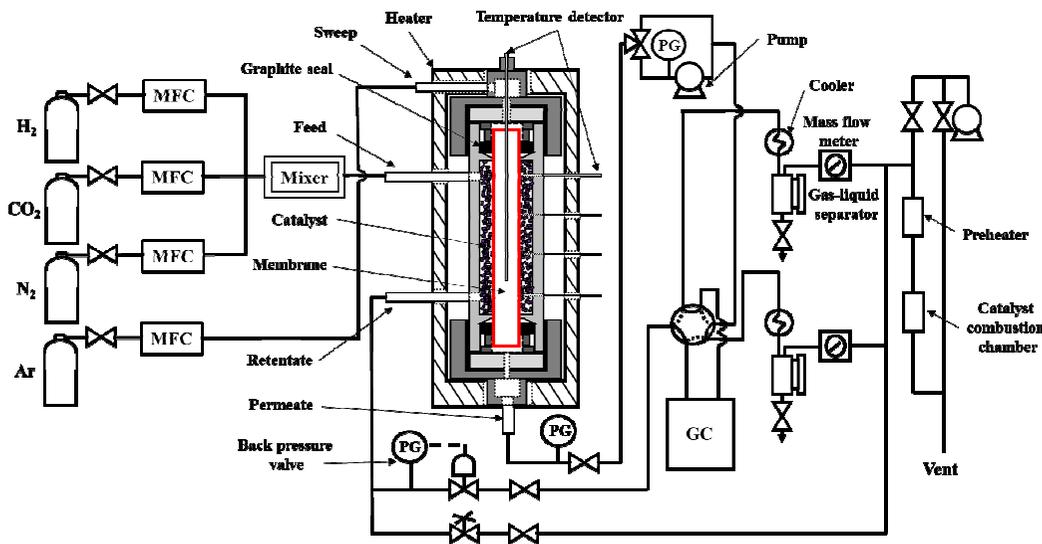
LTAゼオライトの親水性を
利用したH₂O選択分離



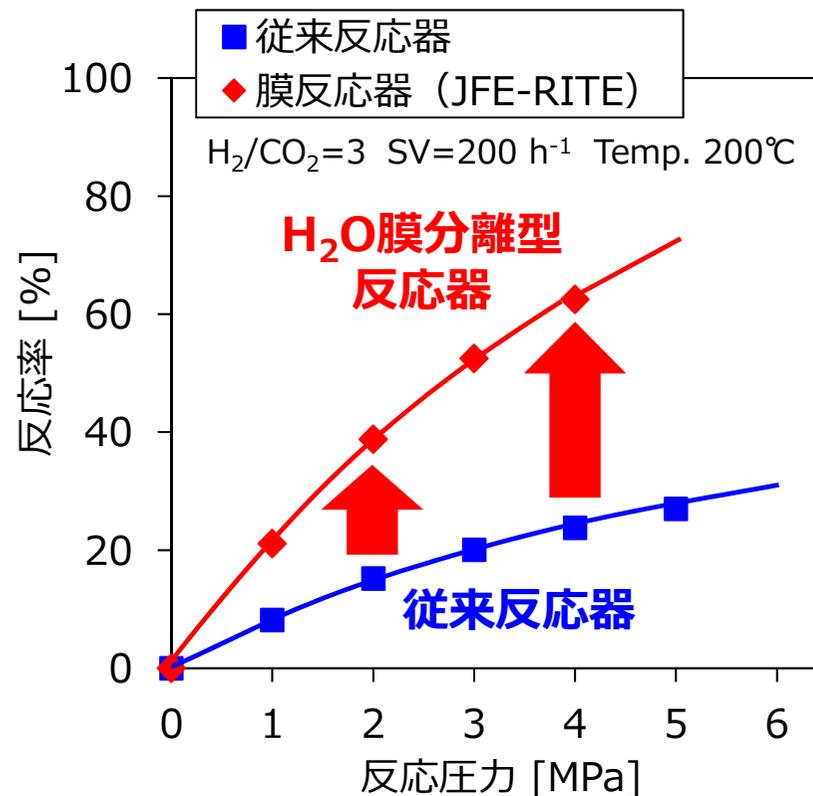
平衡シフト効果

ラボ小型膜反応器 メタノール合成実験

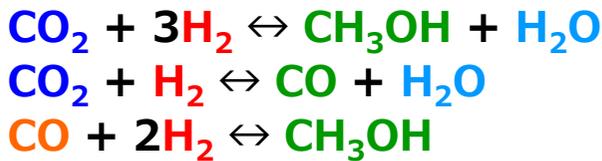
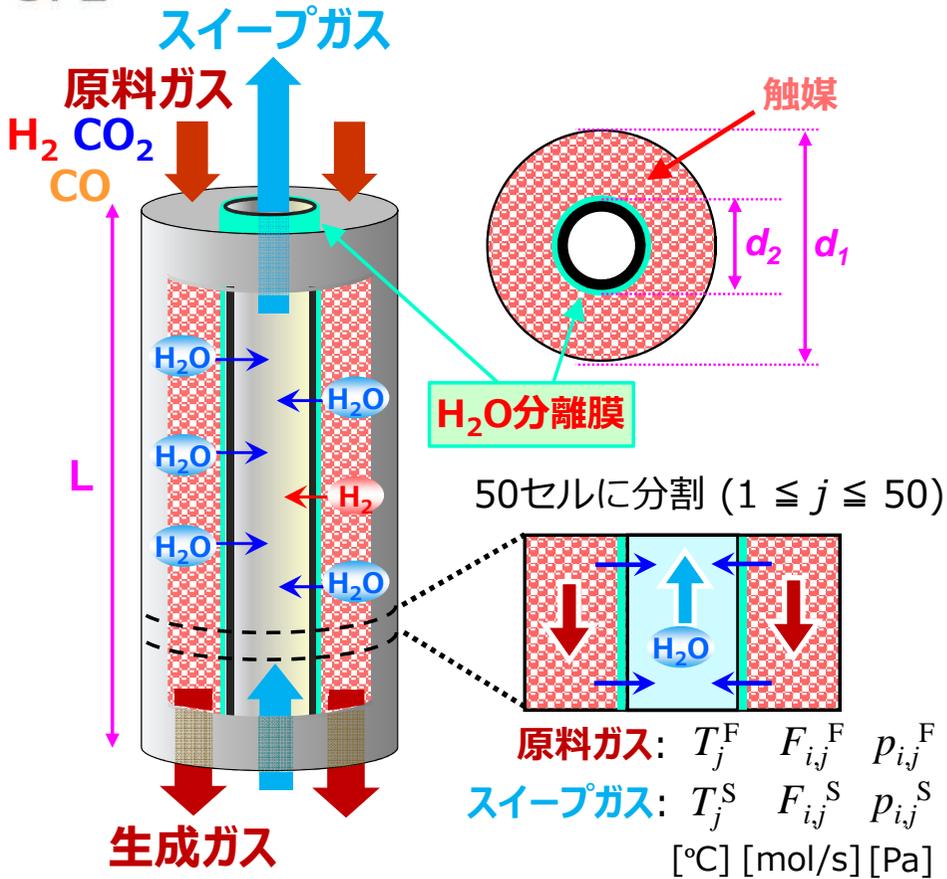
ラボ小型膜反応器
(JFE-RITE共研)



メタノール合成 ラボ実験結果



膜反応器シミュレーションモデルを用いた反応器設計



(1) メタノール合成反応速度式

G. H. Graaf et al., Chem. Eng. Sci., 43, 3185 (1988).

$$r_{1i,j} = \frac{k' k_{2,j} K_{\text{CO}_2} \{f_{\text{CO}_2,j} f_{\text{H}_2,j}^{3/2} - f_{\text{CH}_3\text{OH},j} f_{\text{H}_2\text{O},j} / (f_{\text{H}_2,j}^{3/2} K_2^\circ)\}}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO},j} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2,j}) \{f_{\text{H}_2,j}^{1/2} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}_2}^{1/2}) f_{\text{H}_2\text{O},j}\}}$$

$$r_{2i,j} = \frac{k' k_{3,j} K_{\text{CO}_2} (f_{\text{CO}_2,j} f_{\text{H}_2,j} - f_{\text{CO},j} f_{\text{H}_2\text{O},j} / K_3^\circ)}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO},j} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2,j}) \{f_{\text{H}_2,j}^{1/2} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}_2}^{1/2}) f_{\text{H}_2\text{O},j}\}}$$

$$r_{3i,j} = \frac{k' k_{1,j} K_{\text{CO}} \{f_{\text{CO},j} f_{\text{H}_2,j}^{3/2} - f_{\text{CH}_3\text{OH},j} / (f_{\text{H}_2,j}^{1/2} K_1^\circ)\}}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO},j} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2,j}) \{f_{\text{H}_2,j}^{1/2} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}_2}^{1/2}) f_{\text{H}_2\text{O},j}\}}$$

(2) 膜透過速度式

$$J_{i,j} = D_i (p_{i,j}^F - p_{i,j}^S)$$

(3) 熱収支式

$$T_0^F = T_j^F \quad T_{51}^S = T_j^S$$

(4) 物質収支式

$$F_{i,j}^S = F_{i,j+1}^S + J_{i,j+1} (0.084\pi/50)$$

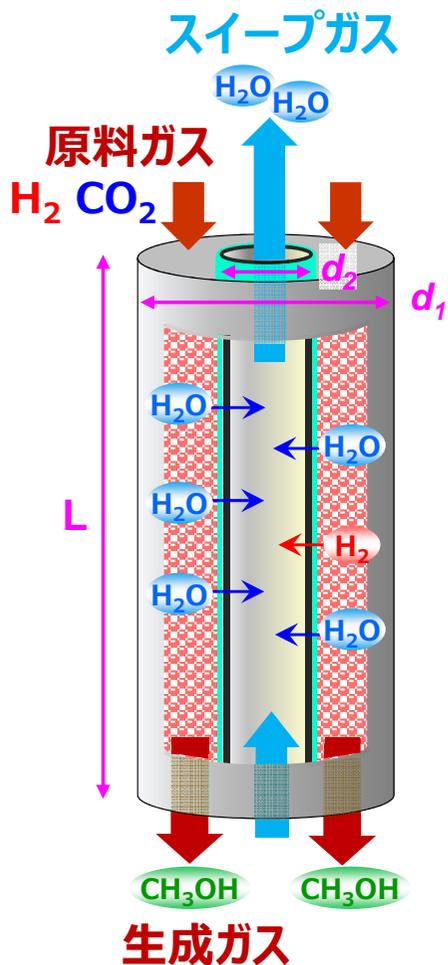
$$F_{i,j}^F = F_{i,j-1}^F - J_{i,j-1} (0.084\pi/50) + R_{i,j-1}$$

$$R_{i,j} = \pi L \{ (d_1/2)^2 - (d_2/2)^2 \} (A_{1,i} r_{1i,j} + A_{2,i} r_{2i,j} + A_{3,i} r_{3i,j}) / 50$$

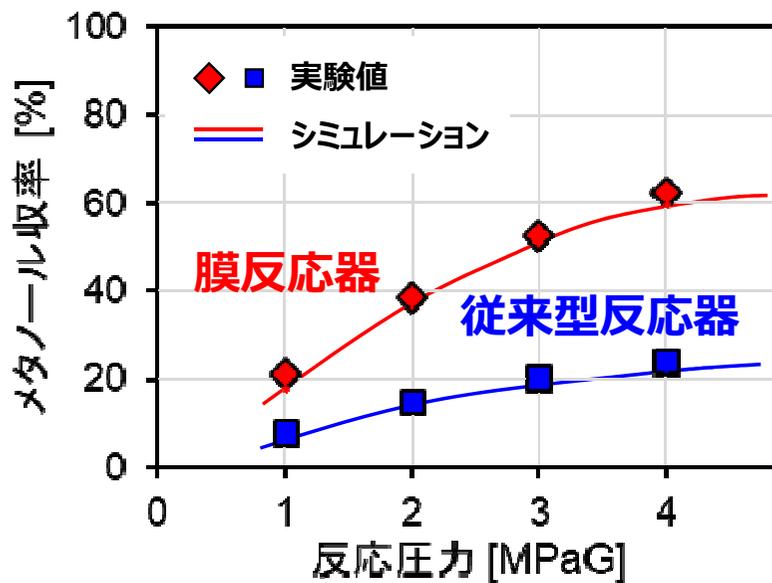
膜反応器シミュレーション 精度検証 (vs ラボ実験結果)

計算条件

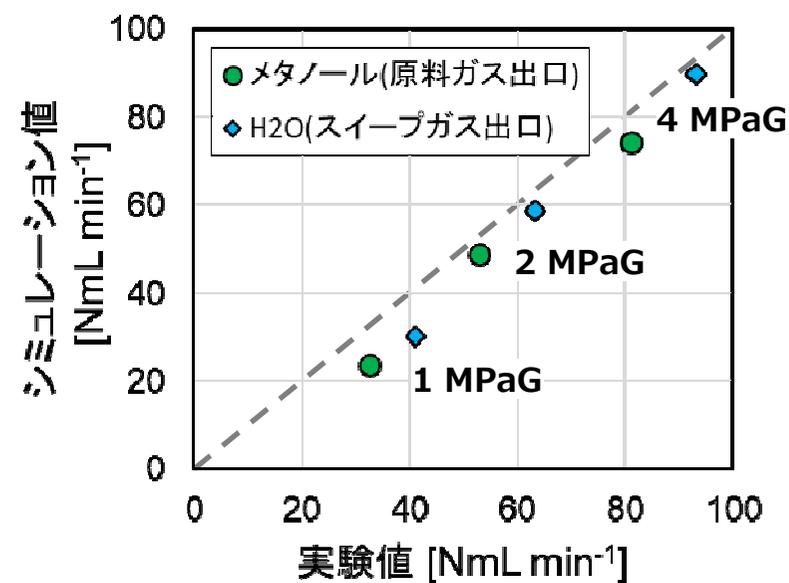
H_2/CO_2 : 3 SV: $200h^{-1}$ 反応温度: $210^\circ C$ 触媒量: 0.12L
 長さ: 0.12 m 外径 d_1 : 41mm, 内径 d_2 : 12mm $a(H_2O/CH_3OH)$: 2000



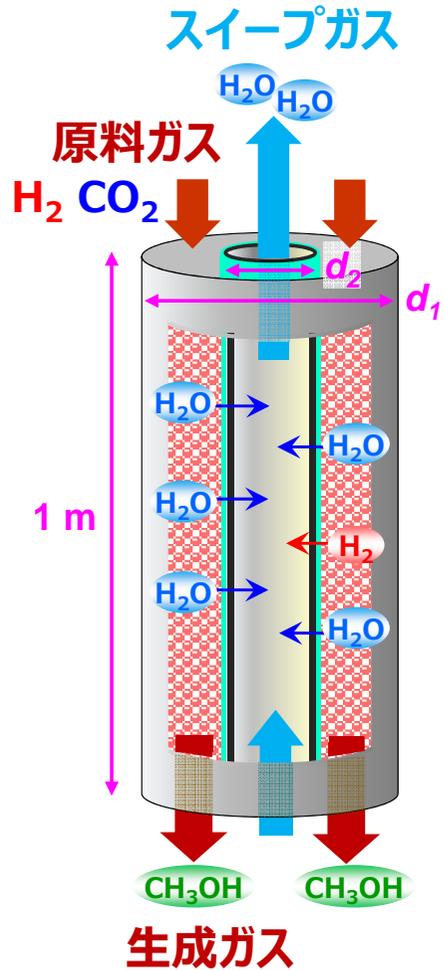
メタノール収率



メタノール生成量

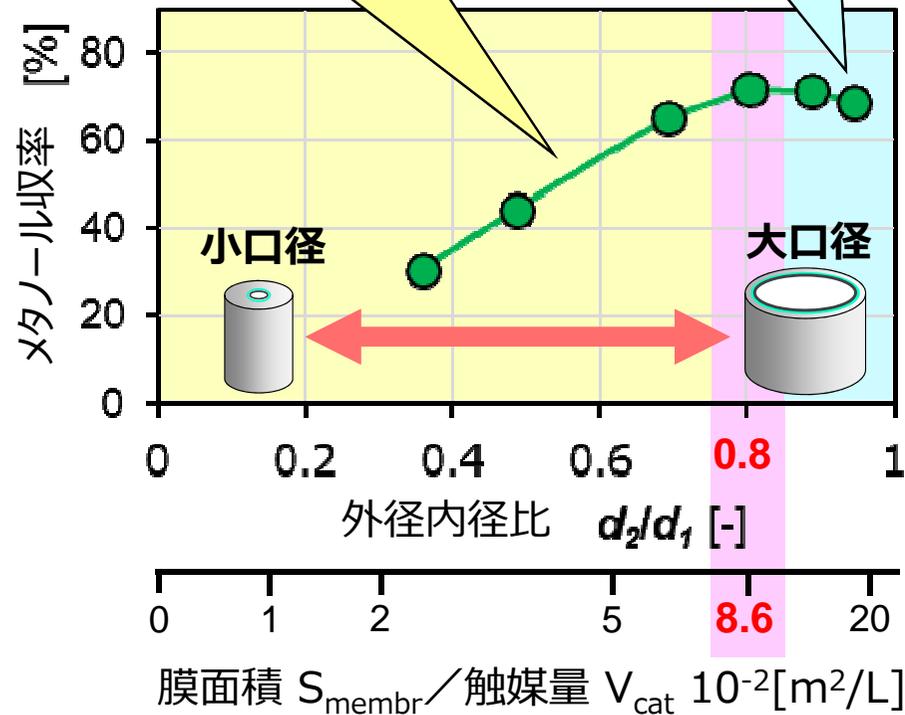


膜反応器シミュレーション 外径内径比の影響

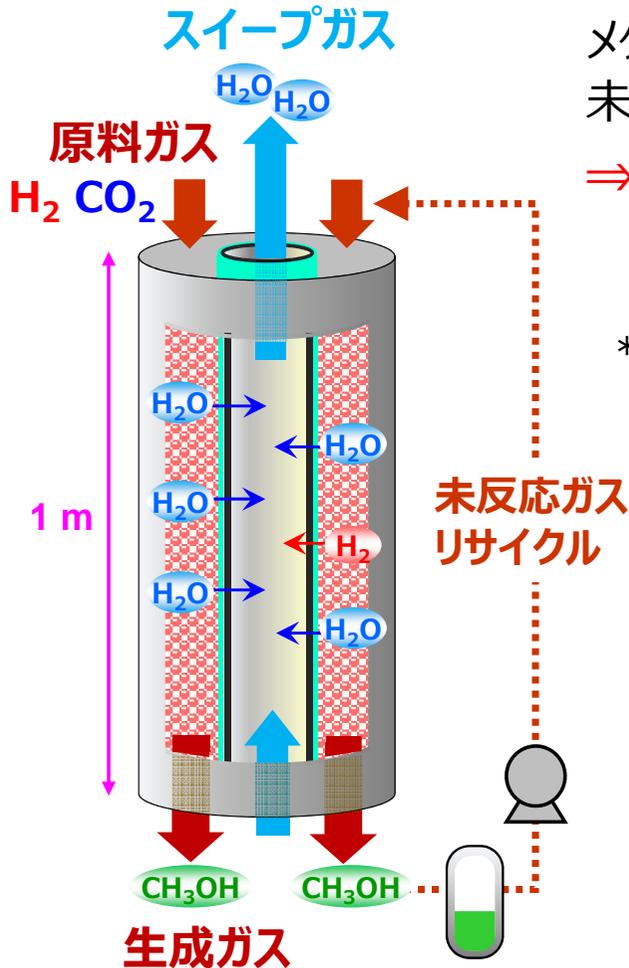


反応器長さや触媒量を固定して d_1 と d_2 を変化
 \Rightarrow 外形内径比 d_2/d_1 の影響評価

計算条件
 H_2/CO_2 : 3
 SV_{Feed} : 2000 h^{-1}
 反応温度: 210°C
 反応圧力: 5 MPaG
 触媒量: 3 L
 反応器長さ: 1 m
 $a(H_2O/CH_3OH)$: 2000



膜反応器シミュレーション 原料ガス空間速度の影響



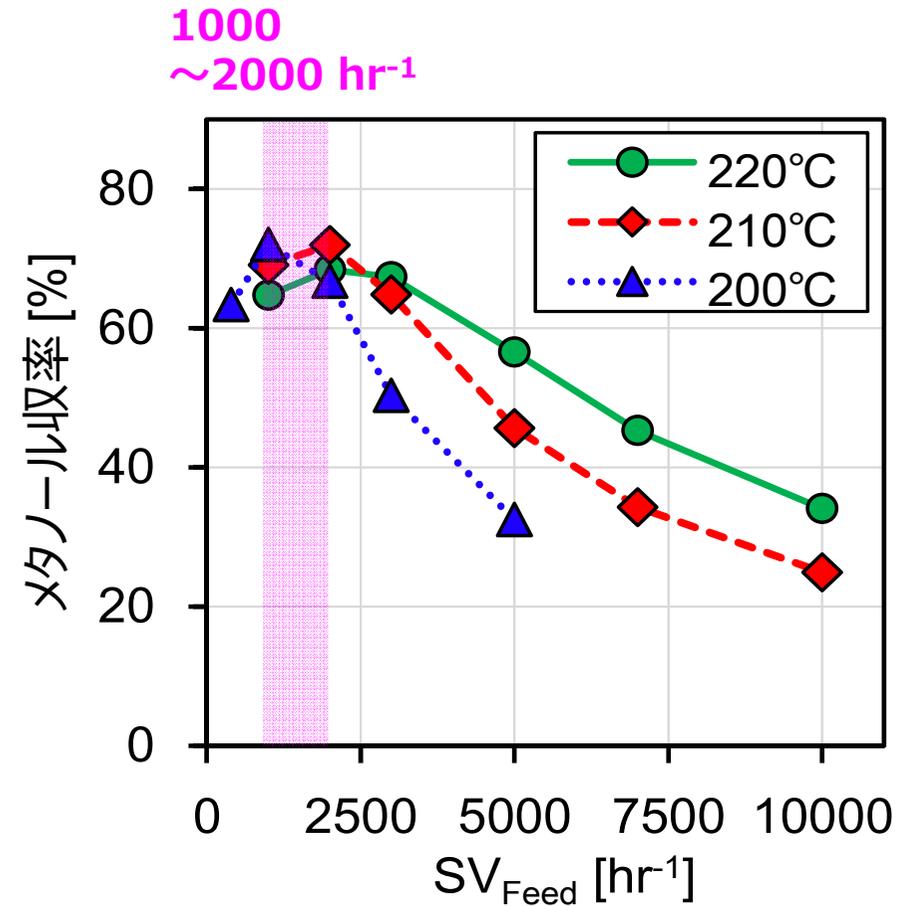
メタノール収率が大きいほど
未反応ガスリサイクル小

⇒ 原料ガス空間速度 SV_{Feed}^*
メタノール収率影響評価

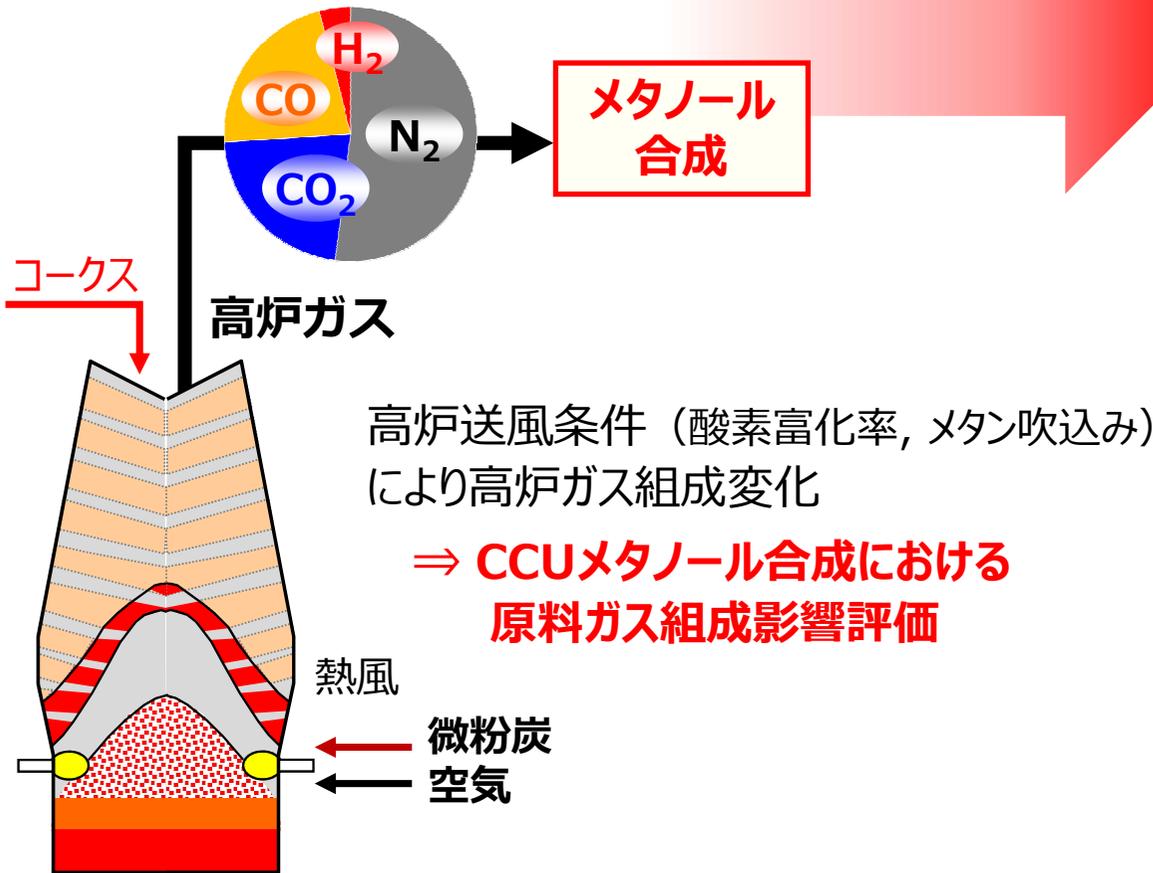
*原料ガス流量 / 触媒体積 [hr^{-1}]

計算条件

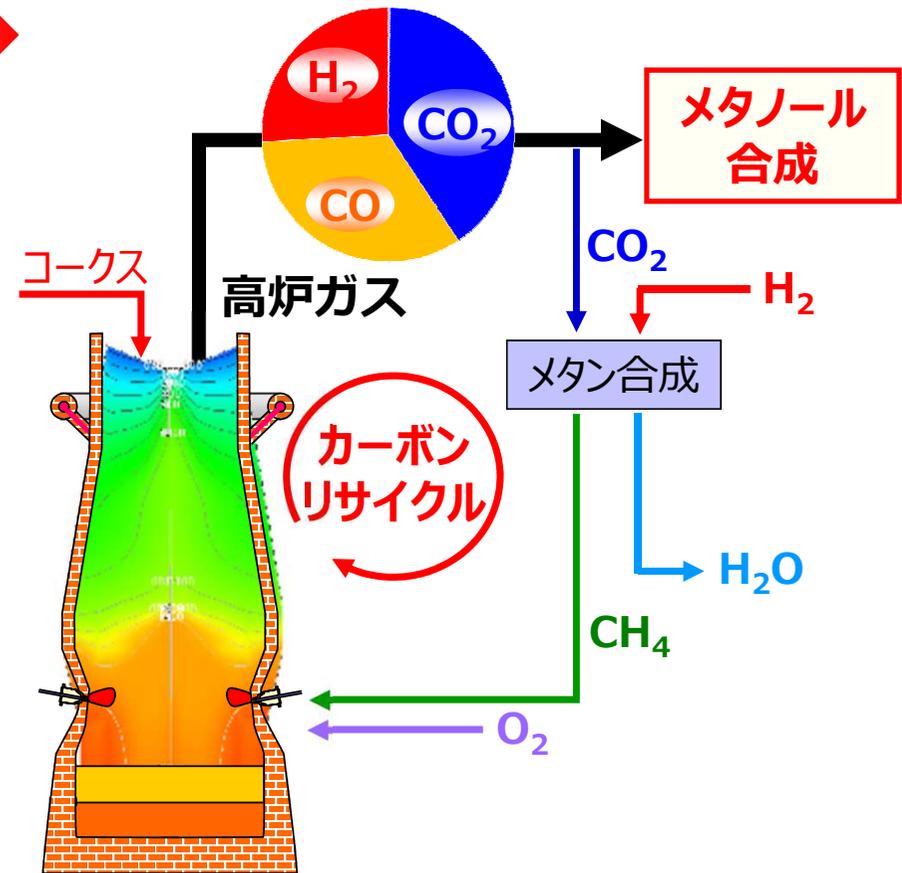
H_2/CO_2 : 3
 SV_{Feed} : 200~1000 h^{-1}
 反応温度: 200~220°C
 反応圧力: 5 MPaG
 触媒量: 3 L
 脱水膜長さ: 1 m
 外管内径 70 mm
 $\alpha(H_2O/CH_3OH)$: 2000



通常高炉

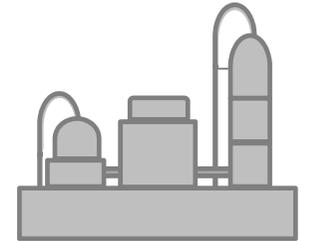
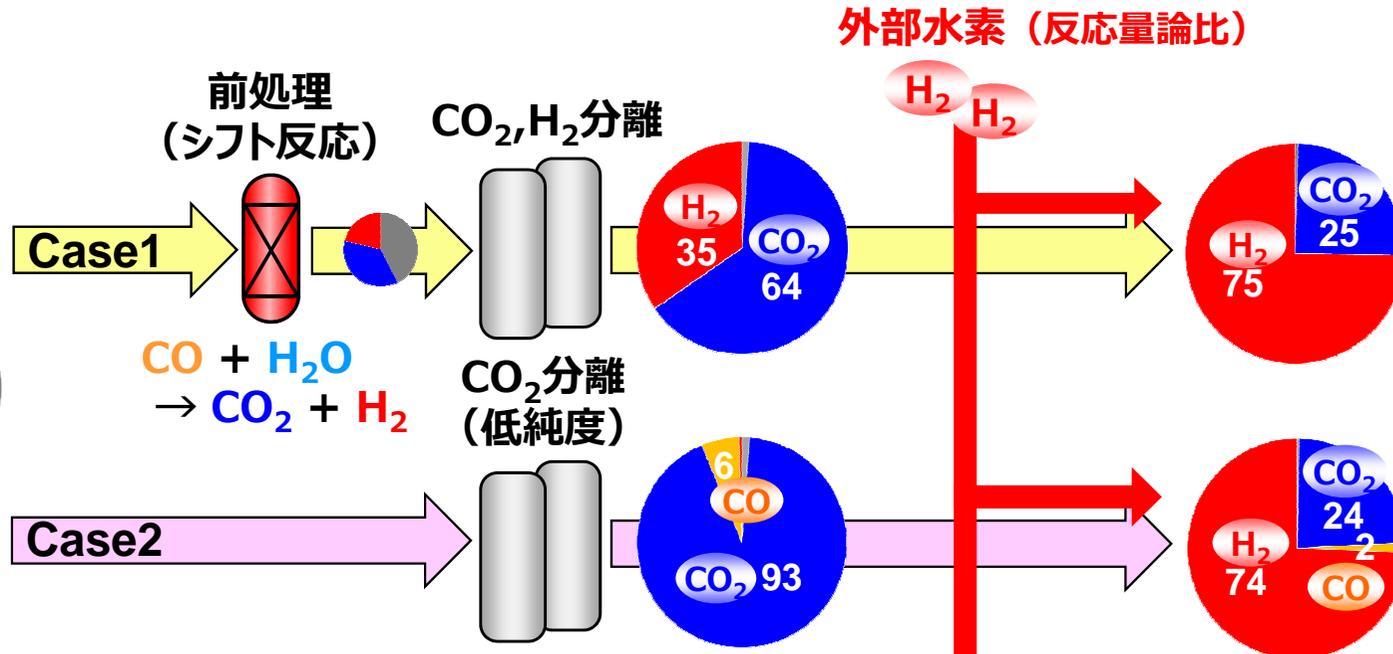
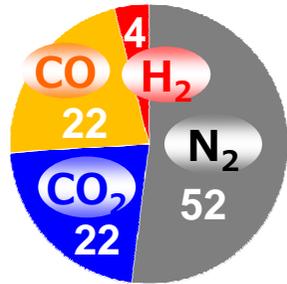


カーボンリサイクル高炉

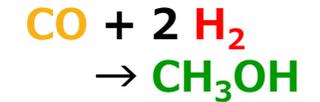
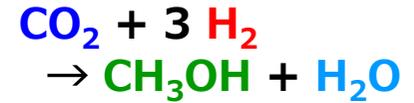


高炉ガスからの膜反応器メタノール合成 ケーススタディー

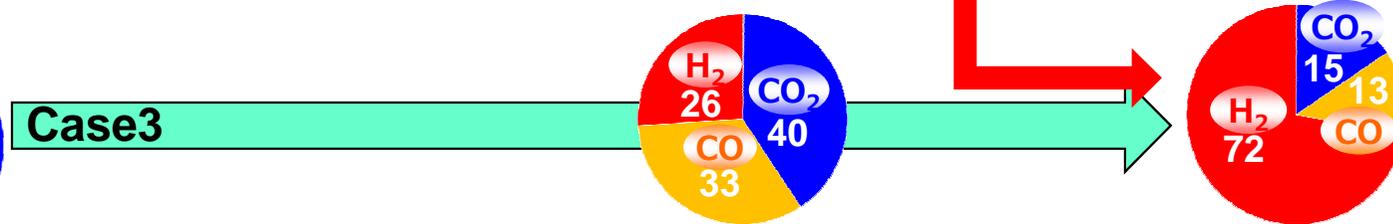
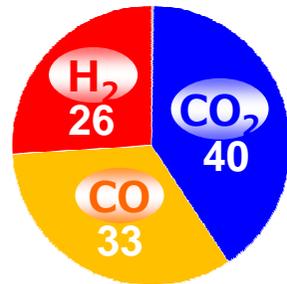
通常高炉



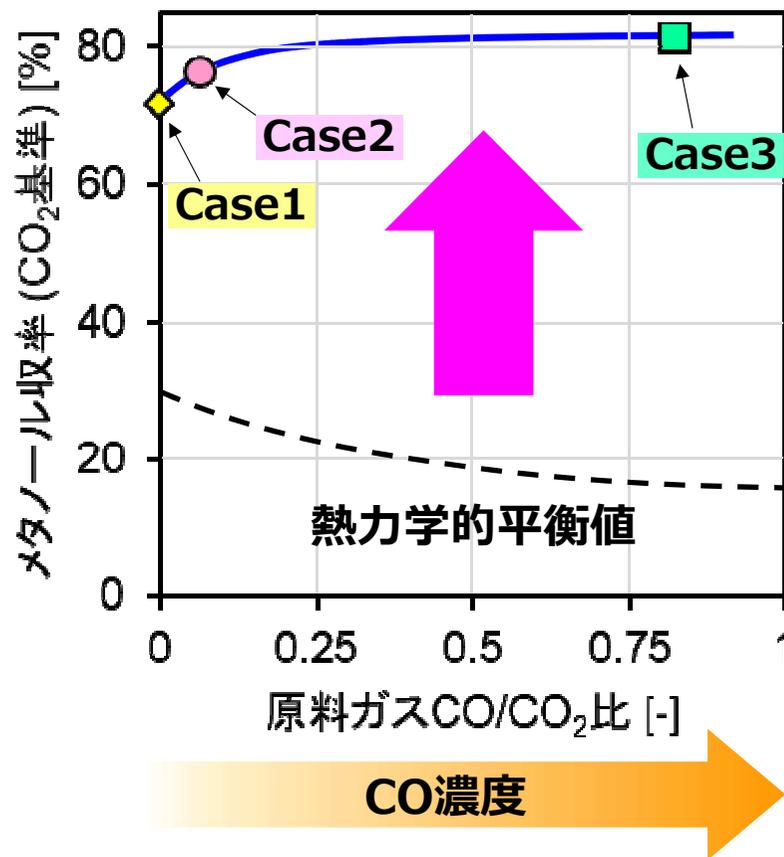
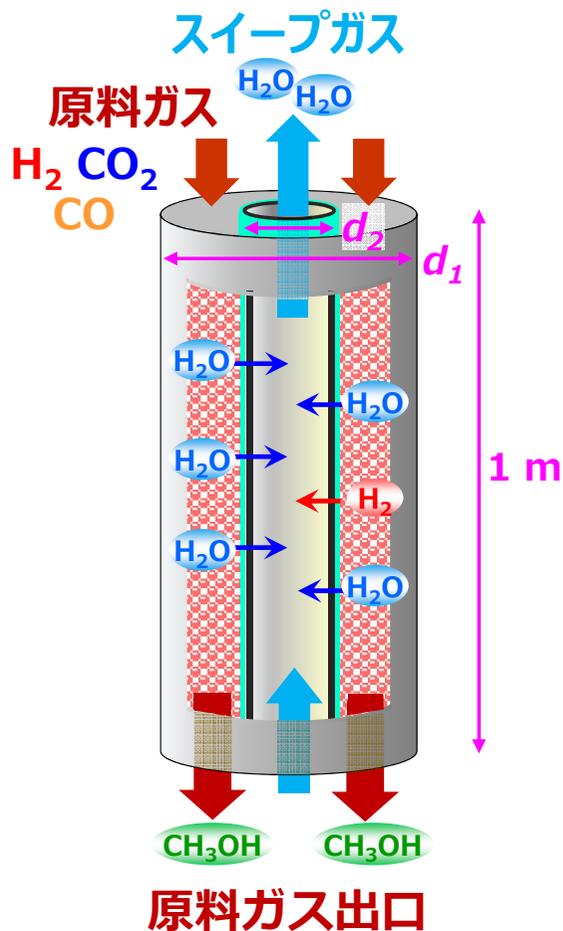
メタノール合成



カーボンリサイクル高炉



膜反応器シミュレーション 原料ガス組成の影響



計算条件

$H_2/CO_2 = 3$ SV: 2000 h^{-1}
 反応温度 210°C 反応圧力 5 MPaG
 触媒量 3 L 脱水膜長さ 1 m
 $a(H_2O/CH_3OH) = 2000$ $d_2/d_1 = 0.8$

主反応



副反応



← CO増 : 副反応抑制

※謝辞

本成果は、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）の委託業務「[ゼロカーボン・スチール]の実現に向けた技術開発」の結果得られたものです。

鉄鋼業からのCO₂排出量および鉄鋼製造プロセスにおけるCO₂排出削減

製鉄所排出CO₂を用いたCCUメタノール合成技術開発 (FY2015～)

- ・ 低コスト型CO₂分離PSA開発
- ・ H₂O膜分離型反応器 (膜反応器) 開発

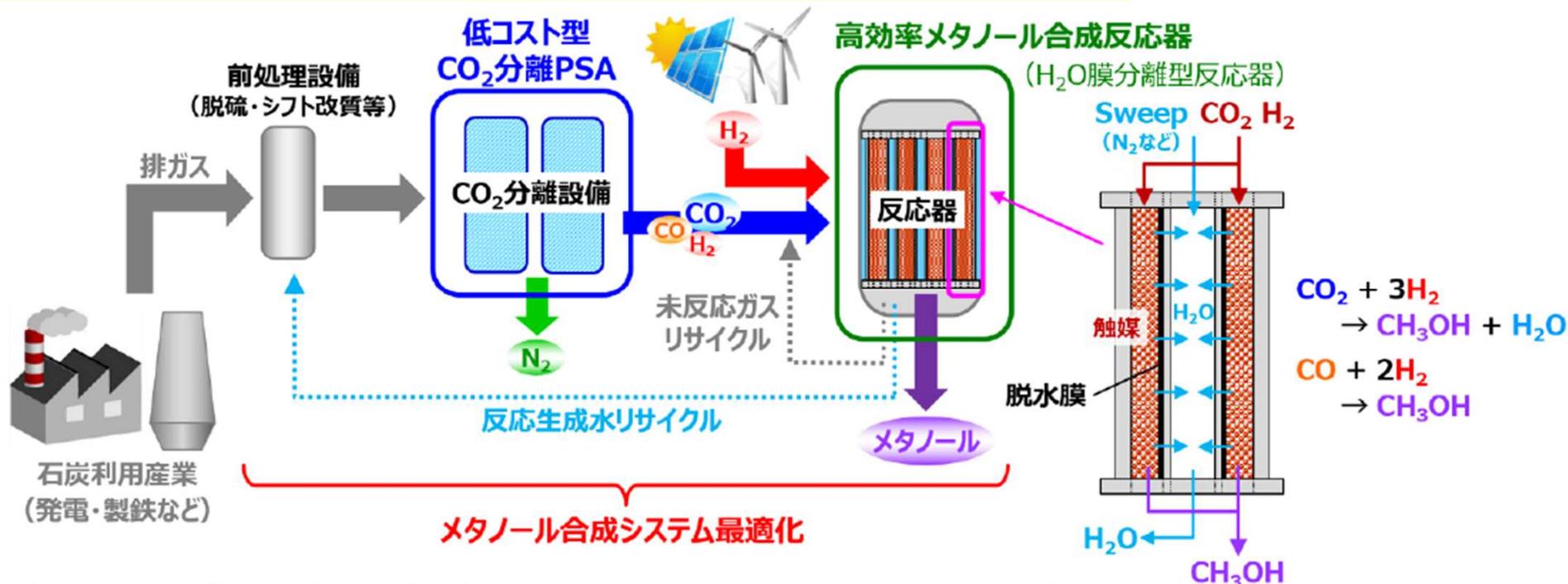
CCUメタノール合成NEDOプロジェクト (FY2021～)

CCUメタノール合成 技術開発ロードマップ

「カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発/CO₂排出削減・有効利用実用化技術開発」『1) 化学品へのCO₂利用技術開発』

開発テーマ「CO₂を用いたメタノール合成における最適システム開発」

事業期間 '21下~25年度



- 【研究開発項目】
- 1 低コスト型 CO₂ 分離PSA開発 【JFEスチール】
 - 2 高効率メタノール合成反応器 (H₂O膜分離型反応器) 【JFEスチール】
 - 3 実用的脱水膜開発 【RITE】
 - 4 メタノール合成システム最適化 【JFEスチール】

鉄鋼業からのCO₂排出量および鉄鋼製造プロセスにおけるCO₂排出削減

製鉄所排出CO₂を用いたCCUメタノール合成技術開発 (FY2015～)

- ・ 低コスト型CO₂分離PSA開発
- ・ H₂O膜分離型反応器 (膜反応器) 開発

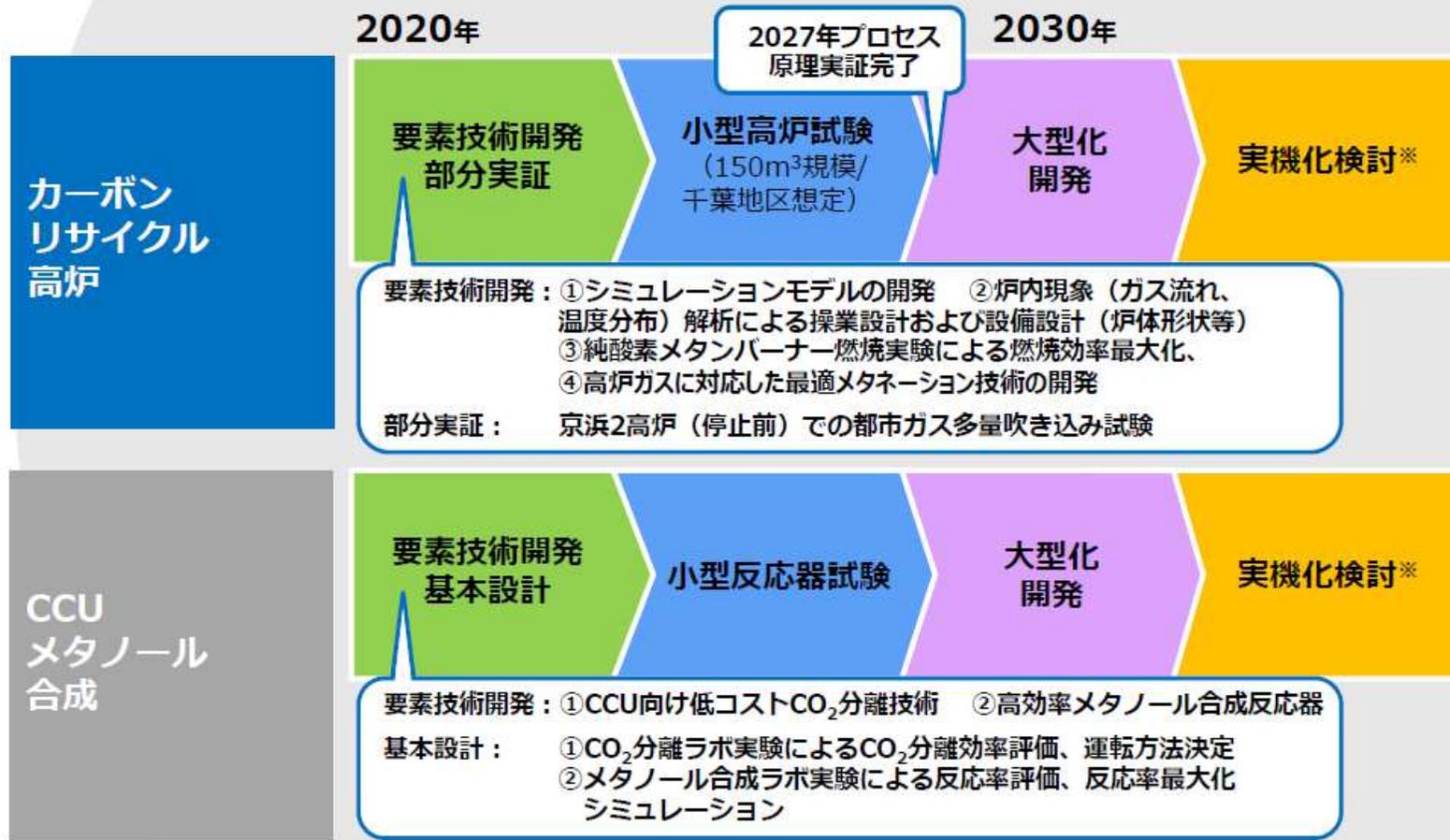
CCUメタノール合成NEDOプロジェクト (FY2021～)

CCUメタノール合成 技術開発ロードマップ

製鉄所排出CO₂を用いたCCUメタノール合成 開発ロードマップ

出典
JFEグループ環境経営ビジョン2050
説明会資料 (2021/5/25)

カーボンリサイクル高炉、CCUメタノール合成とも要素技術開発、小型設備試験等を実施し、**2027年までにプロセス原理実証の完了**を目指す





JFE

Copyright © 2022 JFE Steel Corporation. All Rights Reserved.

本資料の無断複製・転載・webサイトへのアップロード等はおやめ下さい