CO_2有効利用技術開発

国際石油開発帝石株式会社

若山　樹

2019年12月6日

気候変動・災害対策Biz 2019　カンファレンス

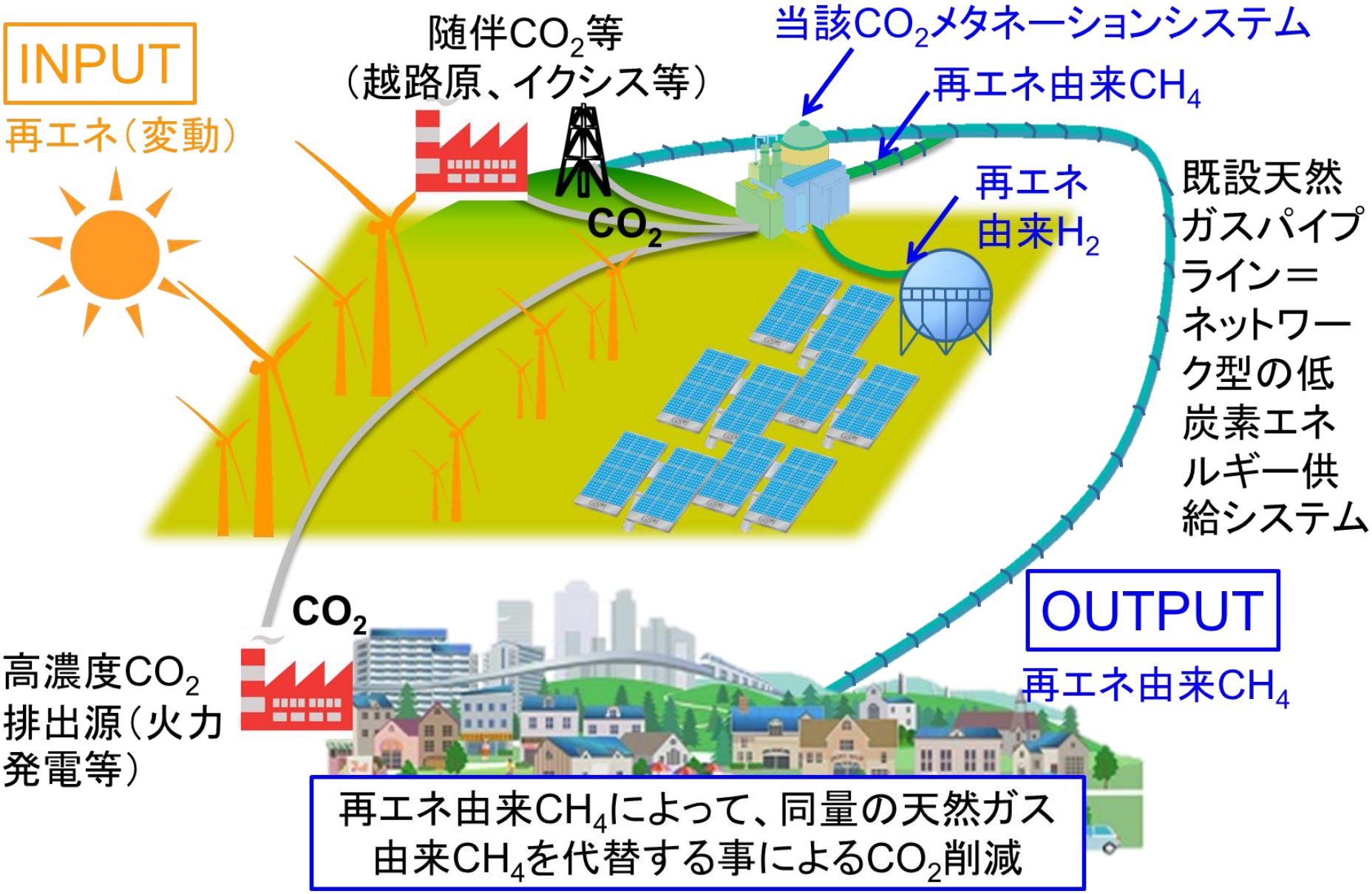
「NEDOのCCUSに係る取組について」

NEDO-CO2有効利用技術開発
（CO2メタネーション）

2019年12月06日
国際石油開発帝石株式会社
日立造船株式会社
国立研究開発法人産業技術総合研究所
国立大学法人名古屋大学

CO2メタネーション技術の概念図

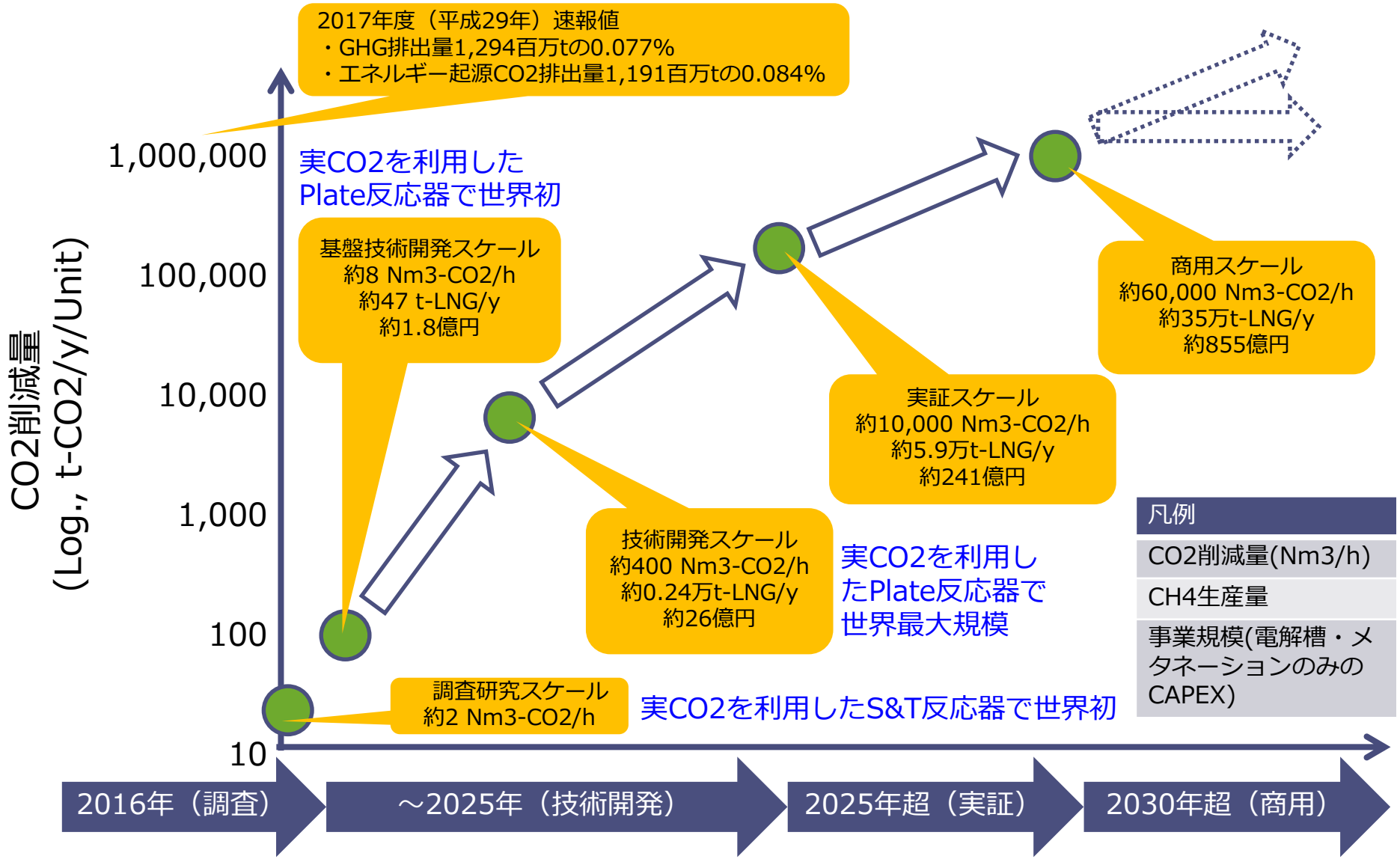
INPEX



Copyright © 2018 INPEX CORPORATION. All rights reserved.

CO2メタネーションのロードマップイメージ

INPEX



スケールアップによるコストダウンを補完する段階的な技術開発が必要

GHG: Green House Gas, LNG: Liquefied Natural Gas, CAPEX: Capital Expenditure, S&T: Shell and Tube

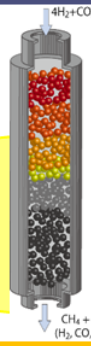
Copyright © 2018 INPEX CORPORATION. All rights reserved.

CO2メタネーションの技術開発4テーマの位置付け

INPEX Hitz

Desktop – 微分反応器

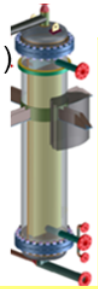
0.1 $Nm^3 \cdot h^{-1}$



積分反応器

1-8 $Nm^3 \cdot h^{-1}$

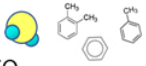
July
(FY-H31)

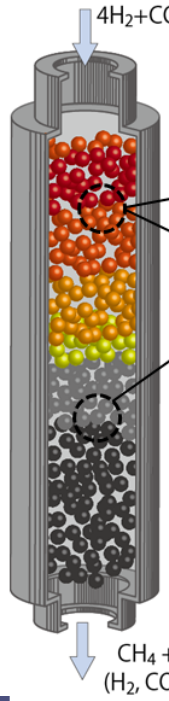


プレート型反応器
(INPEX長岡サイト)

400 $Nm^3 \cdot h^{-1}$
規模への
スケールアップ

S, VOC etc.





産総研

充填層内超高温領域
形成による触媒熱劣化

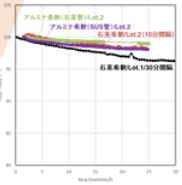
コンタミ（S, VOC
等）による触媒の化学
的失活

名古屋大学

メタネーション反応
速度モデルの構築

実運転データ

解析データ
最適運用条件の提示

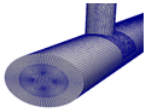


触媒温度・コンタミ濃度等劣化因子による
影響評価・失活機構解明と許容範囲の提示

充填層内局所触媒失活特性
解明のための系統的反応
試験・評価と対策の立案

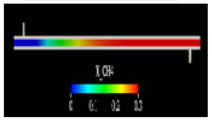
情報共有・相互確認

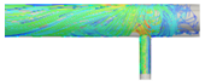
CO_2転換率、CH_4選択性、熱回収率を最大化
する操作条件設定指針提示



触媒反応、伝熱、触媒層内ガス流れを
考慮した独自数値解析コードの開発

机上計算に
よる反応器
内現象予測
→ 高性能反
応器設計
→ スケール
アップの加
速





Copyright © 2018 INPEX CORPORATION. All rights reserved.

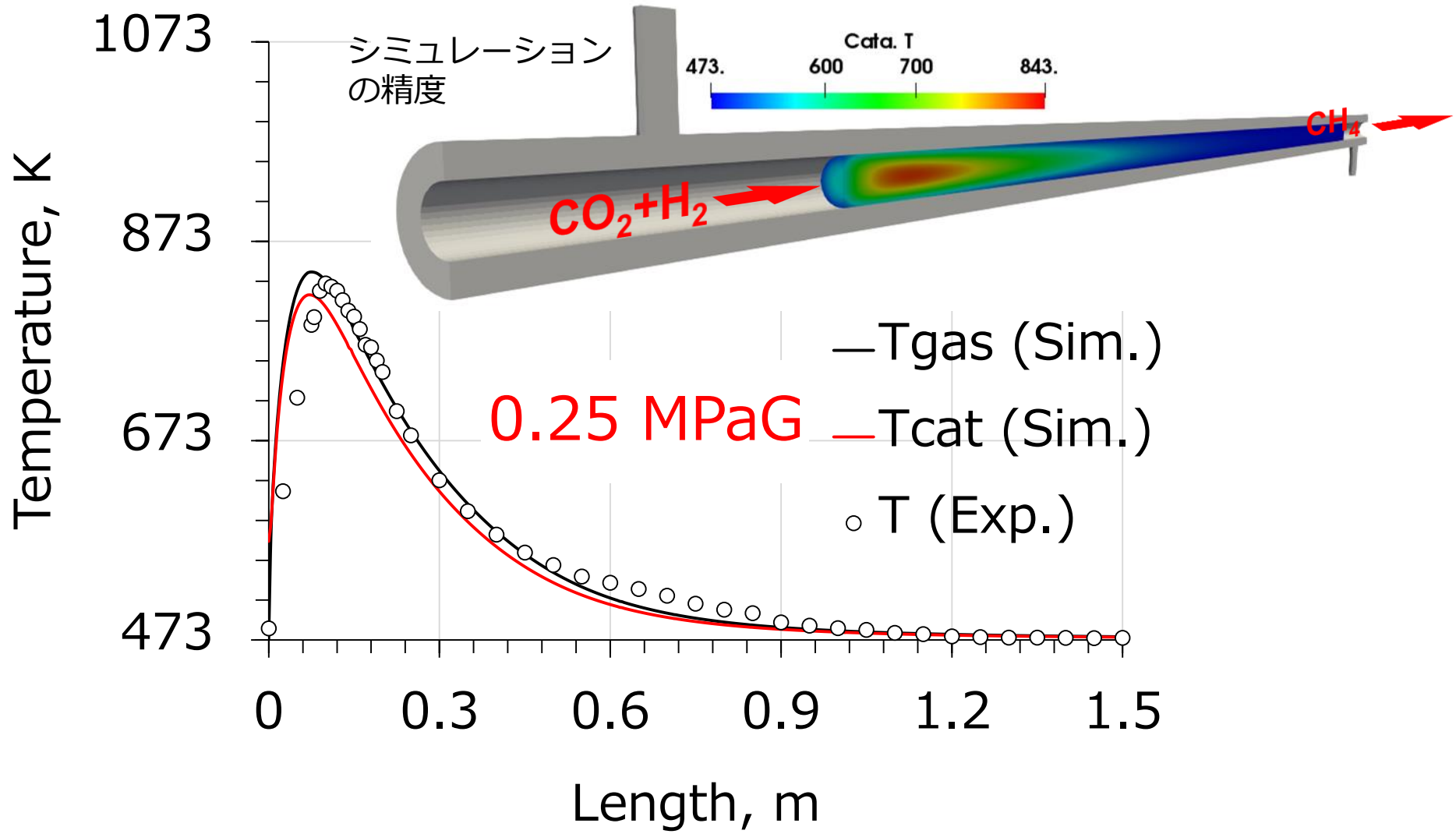
技術開発4テーマの進捗サマリー

INPEX

研究開発項目	目標（実施計画書から抜粋）	進捗	達成度
反応熱エネルギーマネージメント技術 (NU/AIST)	メタネーション反応速度を測定し、下記項目を実施 (2017～2019年度) ① 触媒温度・化学種濃度予測(±5%精度) ② 反応熱回収率85%以上実現条件明示 ③ プレート型反応器熱流体シミュレーション	目標①&②達成の準備段階として、 - 全自動触媒反応評価装置による反応速度データを取得 - 反応・流動・伝熱を連成したCFD（数値流体力学）基礎モデルを構築 - Hitz触媒の試験予定 - 構築モデルにより、測定データを再現済み（±5%精度） ③ Hitz触媒で得られた速度モデルを組み込んだシミュレーションを実施中。	① **達成** ② **進行中** ③ **進行中**
触媒活性マネージメント技術 (AIST/NU)	メタネーション触媒の活性低下率5%/8,000 hを達成するための下記条件の明確化を実施 ① 許容温度範囲 (FY2017-2019) ② 不純物の許容濃度上限値 (FY2017-2019) ③ 実CO2ガス試験による触媒活性劣化の有無確認および不純成分による劣化機構の解明	① Hitz触媒およびチューブラー／ペレット触媒を用いたメタネーション反応特性、発熱挙動、温度均一化に関する検討 ② H2SおよびVOC曝露によるHitz触媒の活性低下挙動調査とメカニズム解明 ③ 実CO2ガス反応試験（一部実施済、劣化機構解析中）	① **進行中** ② **進行中** ③ **進行中** 注: 各々一部達成を含む
プロセス運転マネージメント技術 (Hitz/INPEX)	8 Nm3-CO2/hメタネーション施設の ① 試験装置の設計 (FY2017) ② 施工 (FY2018) ③ 試運転（定格・部分負荷運転）(FY2018) ④ 4,500 hの定格連続運転等 (FY2019) を実施	① 実CO2ガス組成を考慮した装置設計済 ② 試験装置・ユーティリティー構築済 ③ 目標達成し得る運転計画を作成中 ④ 試運転を経て、温度・圧力・負荷を変動させた各種試験を経て、連続運転に移行予定	① **達成** ② **達成** ③ **進行中** ④ **進行中**
プロセス適用性・経済性評価 (INPEX/Hitz)	下記各スケールにおけるメタネーション事業の適用性・経済性評価を実施 ① 400 Nm3-CO2/h (FY2017, FY2019) ② 10,000 Nm3-CO2/h (FY2018) ③ 60,000 Nm3-CO2/h (FY2019) ④ CO2有効利用トータルシステムの総合評価（反応器比較）(FY2019)	① 適用性評価としてエンジニアリング実施中 ② 副生O2及び熱販売の市場調査済 ③ HitzからのPID, PFD等資料待ち、全体についてCH4販売に加え、副生O2及び熱販売については検討済 ④ 反応器比較検討実施中	① **進行中** ② **達成** ③ **進行中** ④ **進行中**

Copyright © 2018 INPEX CORPORATION. All rights reserved.

反応熱エネルギーマネージメント技術(NU/AIST)



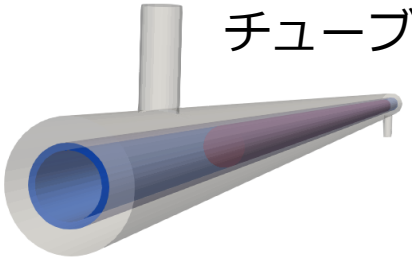
- 計算に必要なパラメーターは全て、実験条件と物性値に基づく
- 触媒層温度分布を再現

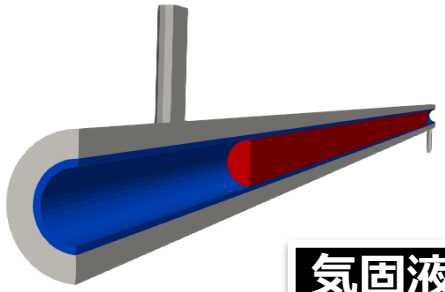
Copyright © 2018 INPEX CORPORATION. All rights reserved.

反応熱エネルギーマネージメント技術(NU/AIST)

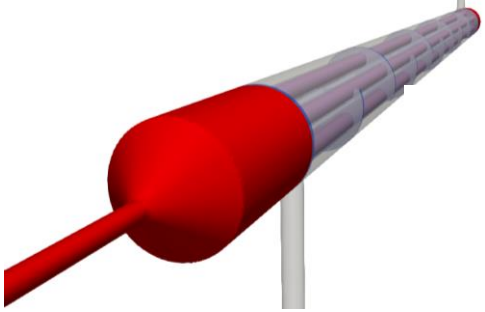
INPEX

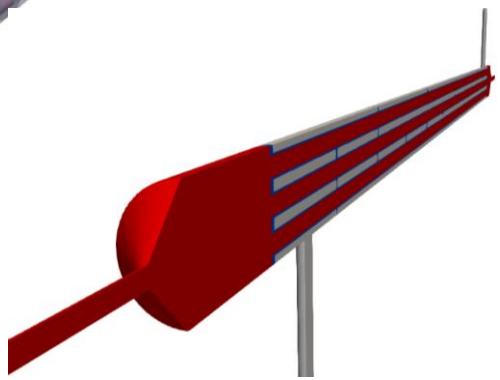
単管シェルアンド
チューブ反応器　30万cell





多管シェルアンド
チューブ反応器　856万cell

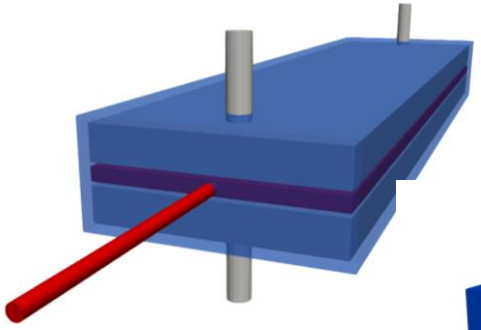


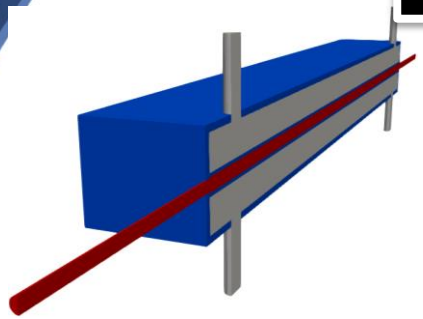


気固液全領域解像した数値計算

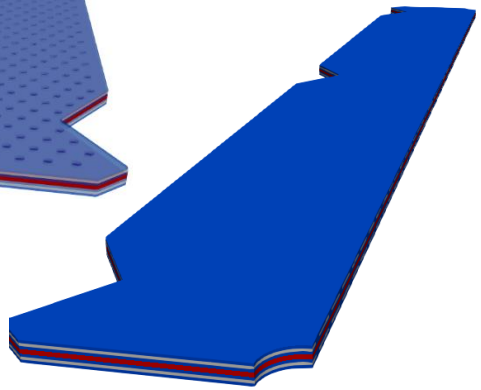
small scale　　large scale

赤：ガス
青：反応器
白：冷却媒体





Labプレート反応器　181万cell

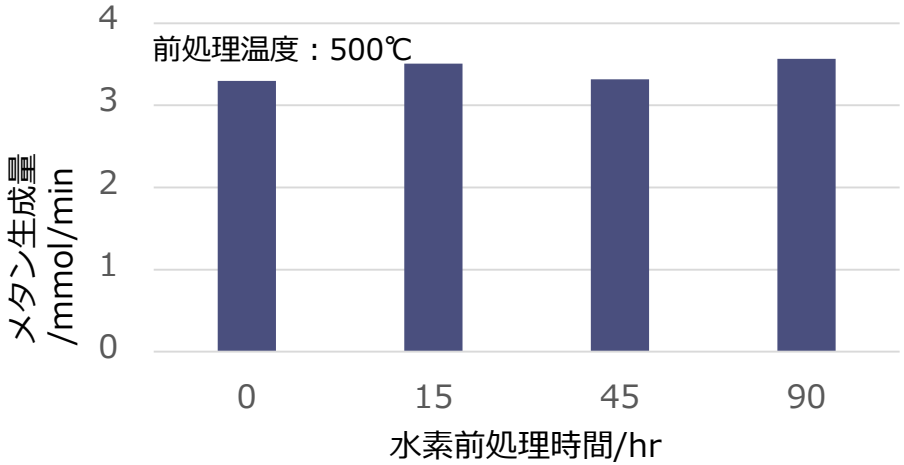


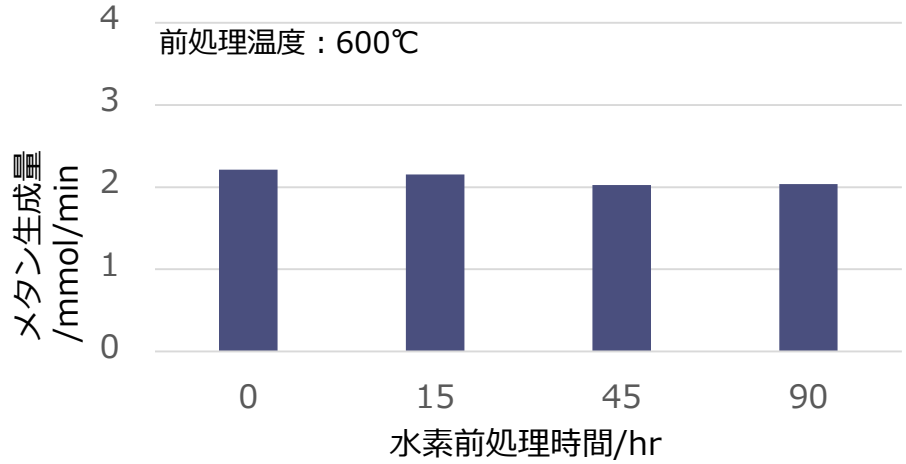
8Nm3/hプレート反応器(1/4)　320万cell

Copyright © 2018 INPEX CORPORATION. All rights reserved.

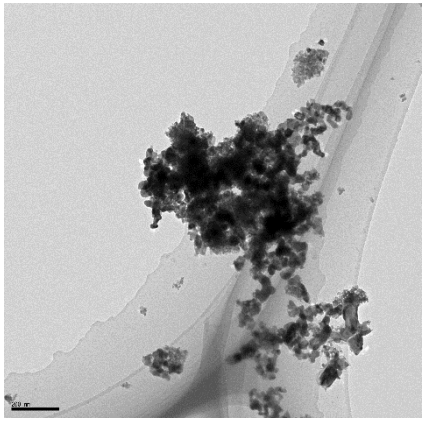
充填層内超高温領域形成による触媒熱劣化

500℃および600℃における水素前処理の時間とメタン生成量の関係

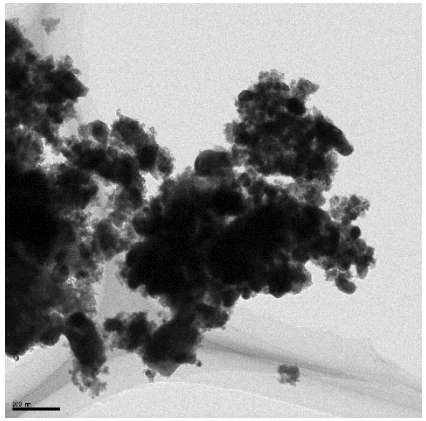




TEM観察



H_2前処理なし



600℃-45時間H_2前処理

XRD解析（H_2前処理温度・時間と結晶子径）

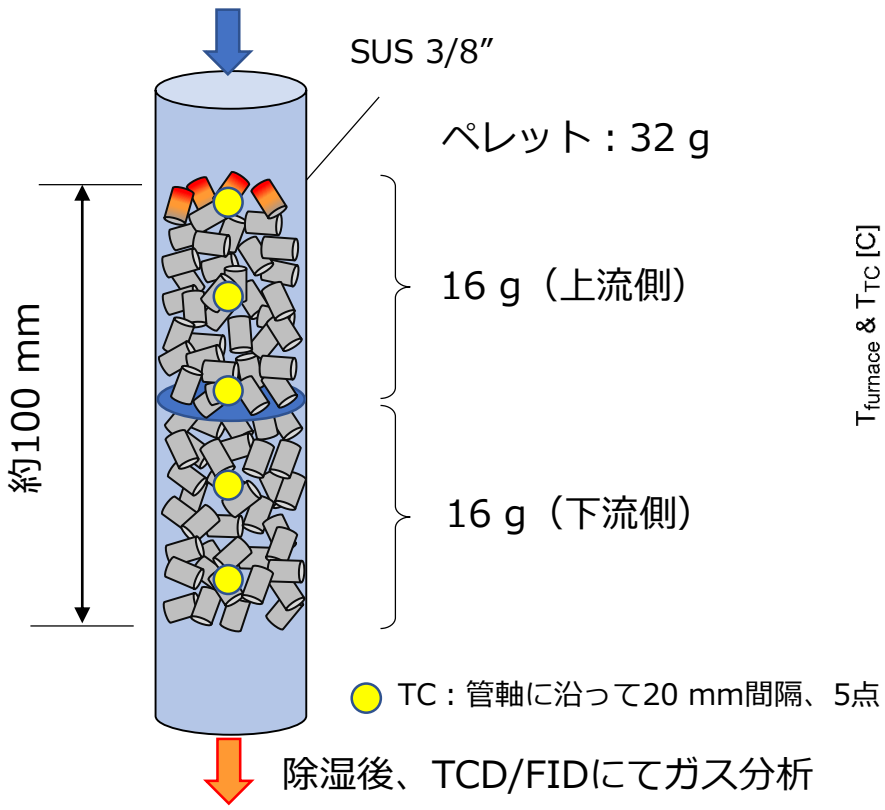
前処理温度	前処理時間	結晶子径(Ni)	結晶子径(Zr)
なし	なし	124 Å	56 Å
500℃	15時間	167 Å	58 Å
500℃	45時間	170 Å	62 Å
600℃	15時間	164 Å	61 Å
600℃	45時間	193 Å	62 Å

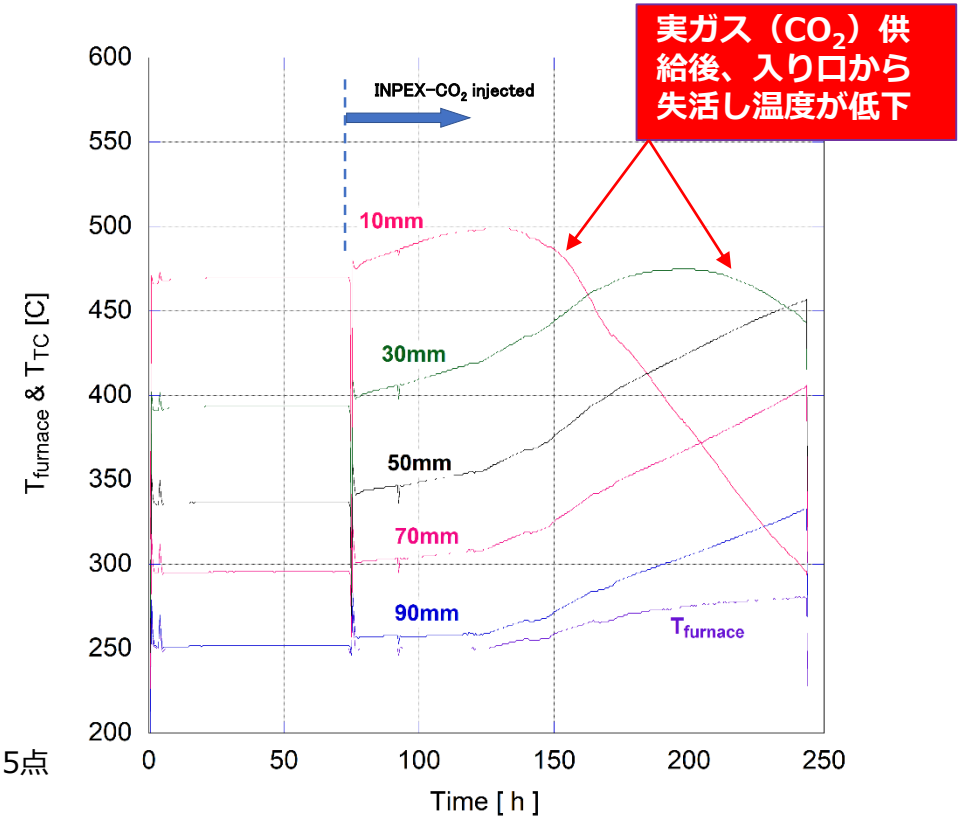
◆ **600℃：H_2前処理時間が長いほど、Ni結晶子径が増大**

Copyright © 2018 INPEX CORPORATION. All rights reserved.

随伴CO_2直接導入実験（INPEX越路原プラントからの実ガス）

$H_2/CO_{2,\ INPEX}/N_2$ = 800/200/55 [ml/min]





- **著しいNi結晶子径増大と反応活性点の低下（特に上流側）**
- **実ガスには微量のH_2SとBTXが存在。**
- **炭素析出無し。化学的失活が発生。原因物質の特定が必要。**
- **ガスクリーニングによる失活回避（HITZと連携、実ガス対策）**

	結晶子径(Å)		CO吸着量	
	Ni(1,1,1)	Zr(1,1,1)	ml/g	%
未使用触媒	212	57.0	3.07	1.61
上流側	388	60.9	0.17	0.09
下流側	308	58.2	1.79	0.94

Copyright © 2018 INPEX CORPORATION. All rights reserved.

プロセス運転マネージメント技術(Hitz/INPEX)

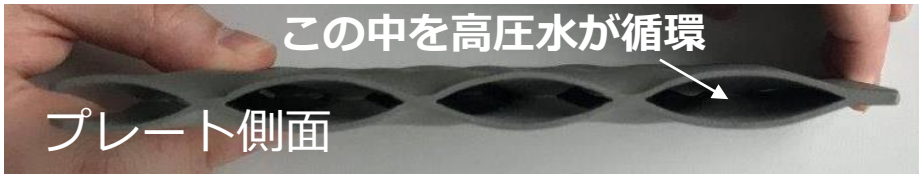
INPEX

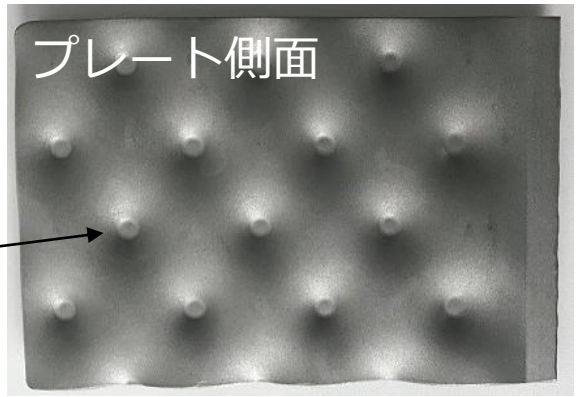
竣工した8 Nm3-CO2/hの試験設備（2019年8月末撮影）

Copyright © 2018 INPEX CORPORATION. All rights reserved.

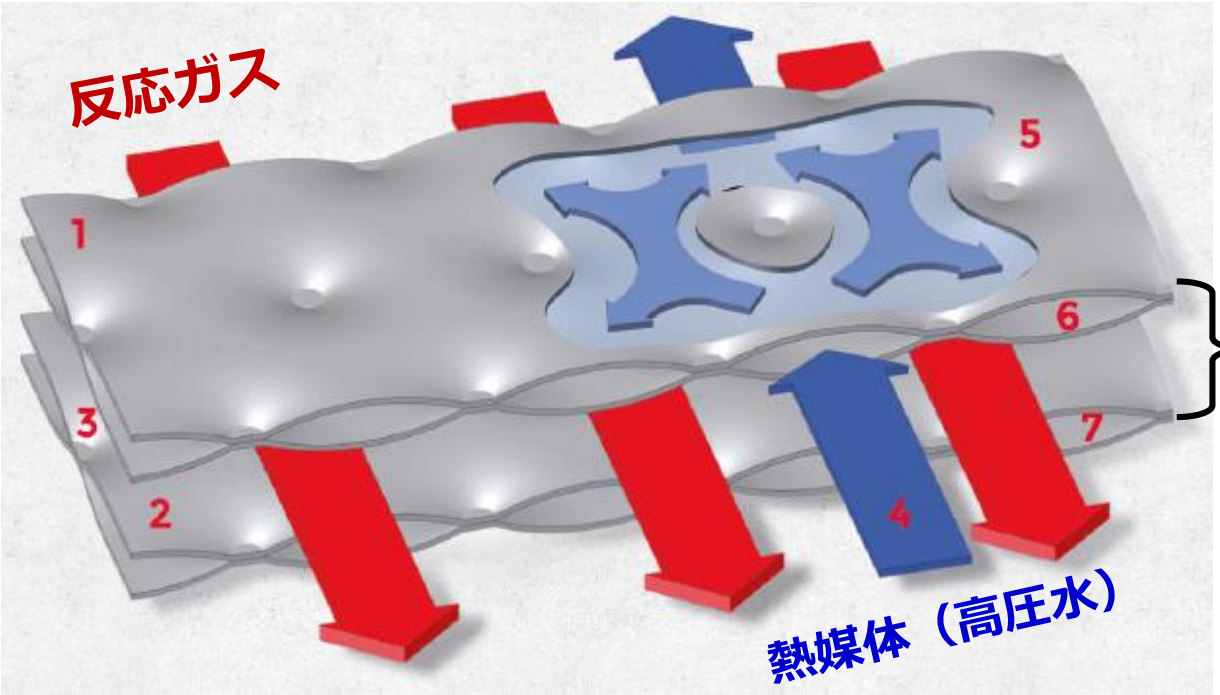
プロセス運転マネージメント技術(Hitz/INPEX)

INPEX





スポット溶接による
ドットパターン型プレート



試験設備で採用している反応器の特殊な内部構造

メタネーション触媒

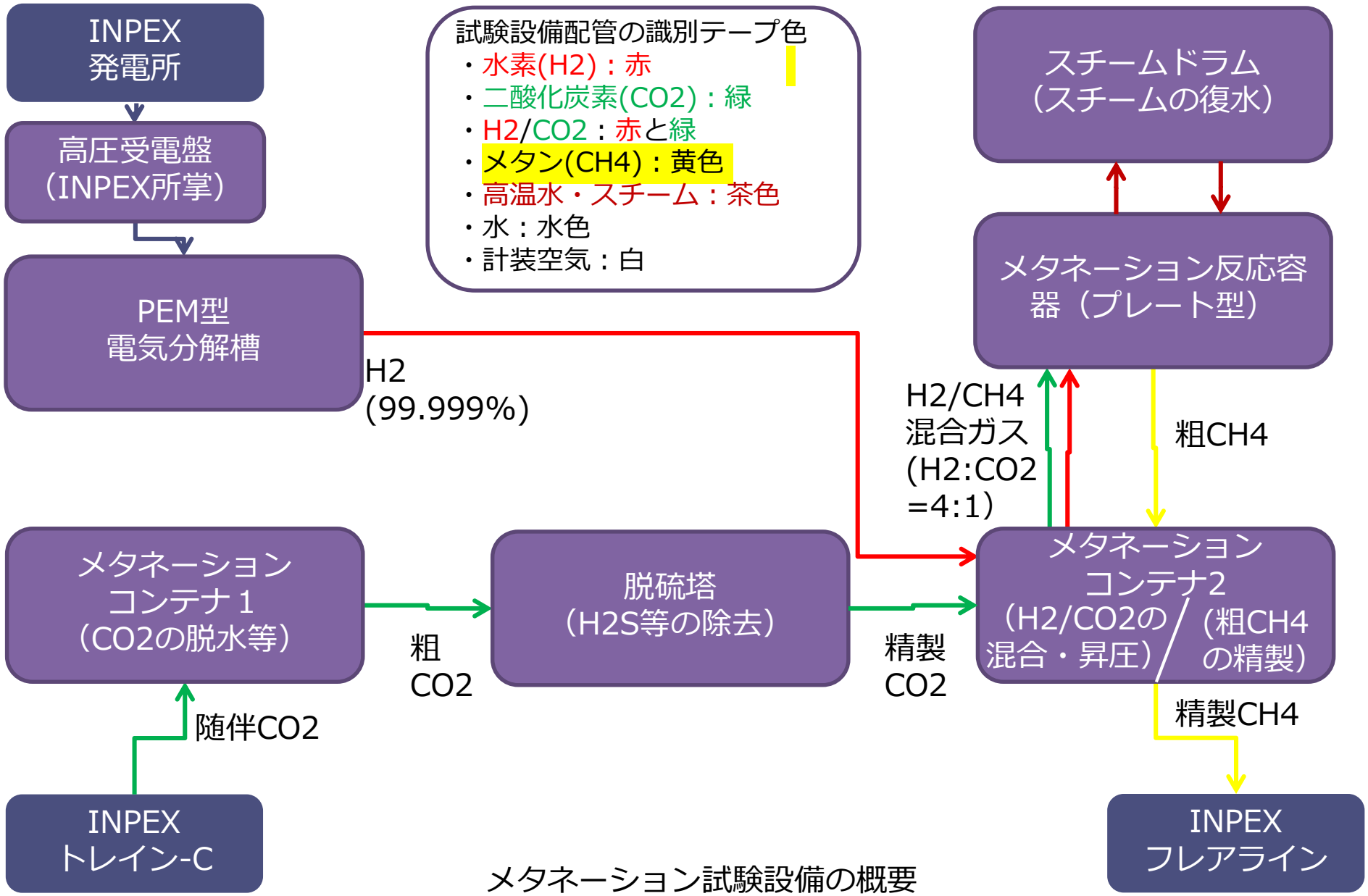
プレートとプレートの
間に高効率触媒を充填

高効率でメタンを合成し、合成時の反応熱を、一般的なシェル＆チューブ型構造以上に、効率よく回収に期待できる

Copyright © 2018 INPEX CORPORATION. All rights reserved.

プロセス運転マネージメント技術(Hitz/INPEX)

INPEX



メタネーション試験設備の概要

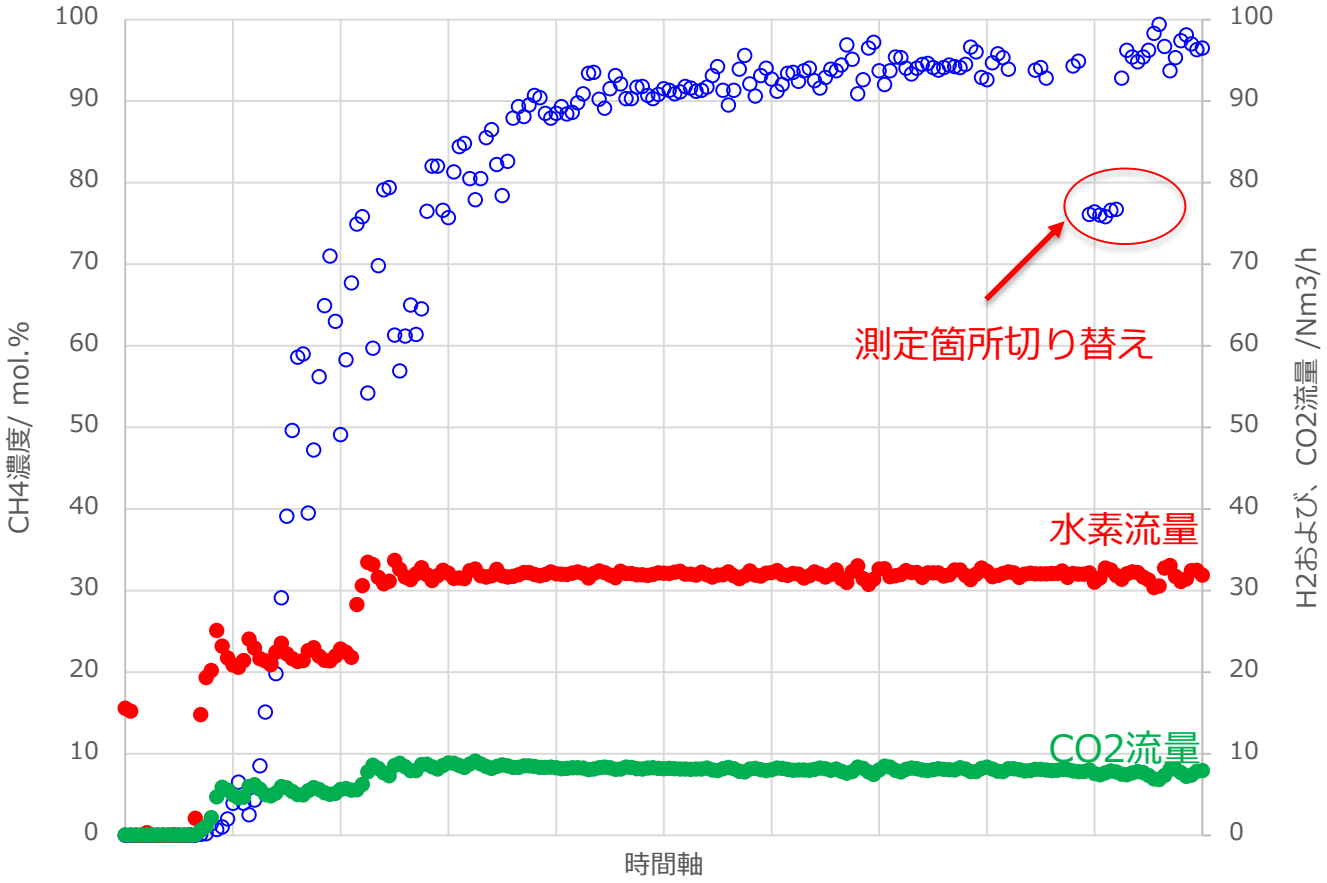
Copyright © 2018 INPEX CORPORATION. All rights reserved.

プロセス運転マネージメント技術(Hitz/INPEX)

INPEX

- ◆ 運転負荷　：100% (8 Nm3-CO2/h)
- ◆ 熱媒水温度　：238℃
- ◆ 反応圧力　：0.7 MPaG

＞96 mol.%-CH4を達成



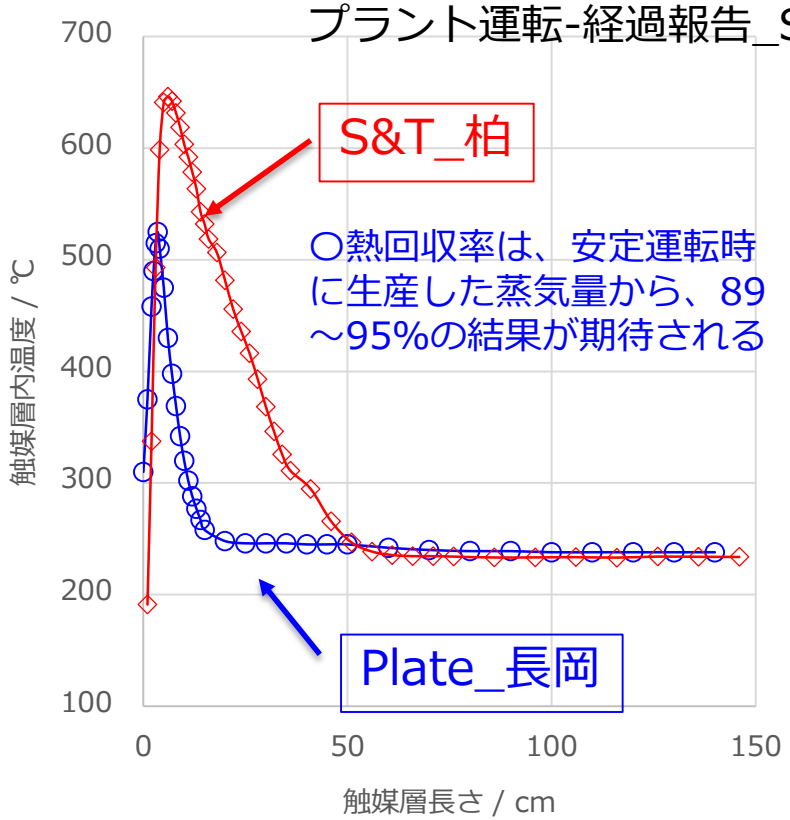
温度、圧力、負荷を変動させた各種試験後、定格連続運転に移行予定

Copyright © 2018 INPEX CORPORATION. All rights reserved.

プロセス運転マネージメント技術(Hitz/INPEX)

INPEX

プラント運転-経過報告_S&Tとの比較　（触媒層内中央部の温度分布）



項目	Plate _長岡	S&T _柏
反応圧力 / MPaG	0.7	0.7
熱媒体循環温度 /℃	238	240
熱媒体と熱伝導率 / W m^{-1} K^{-1}	高圧水 0.62	炭化水素系油 0.114
反応器あたりの入力反応ガス量 / Nm^3h^{-1}	40	15
触媒層内最高温度 / ℃	525	650
1触媒層充填空間あたりの反応ガス処理量 / Nm^3 h^{-1}	10	2.14
1触媒層充填空間における単位充填触媒重量あたりの反応ガス処理量 / Nm^3 h^{-1} kg_{cat}^{-1}	0.71	0.76

類似環境のS&Tと比較すると、プレート型の冷却が効果的だと評価

（想定の最高温度は595～635℃程度であり、想像以上の冷却効果が期待される）

→ プレート型の、１充填空間あたりの許容ガス処理量、ひいては、反応器あたりの許容ガス処理量の増加が期待できる（冷却能力に余裕があるので、より多い反応熱量を処理できる可能性大）

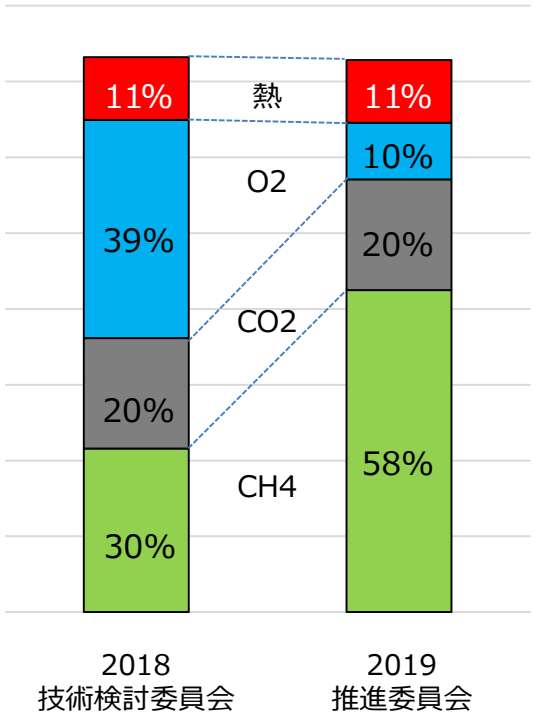
Copyright © 2018 INPEX CORPORATION. All rights reserved.

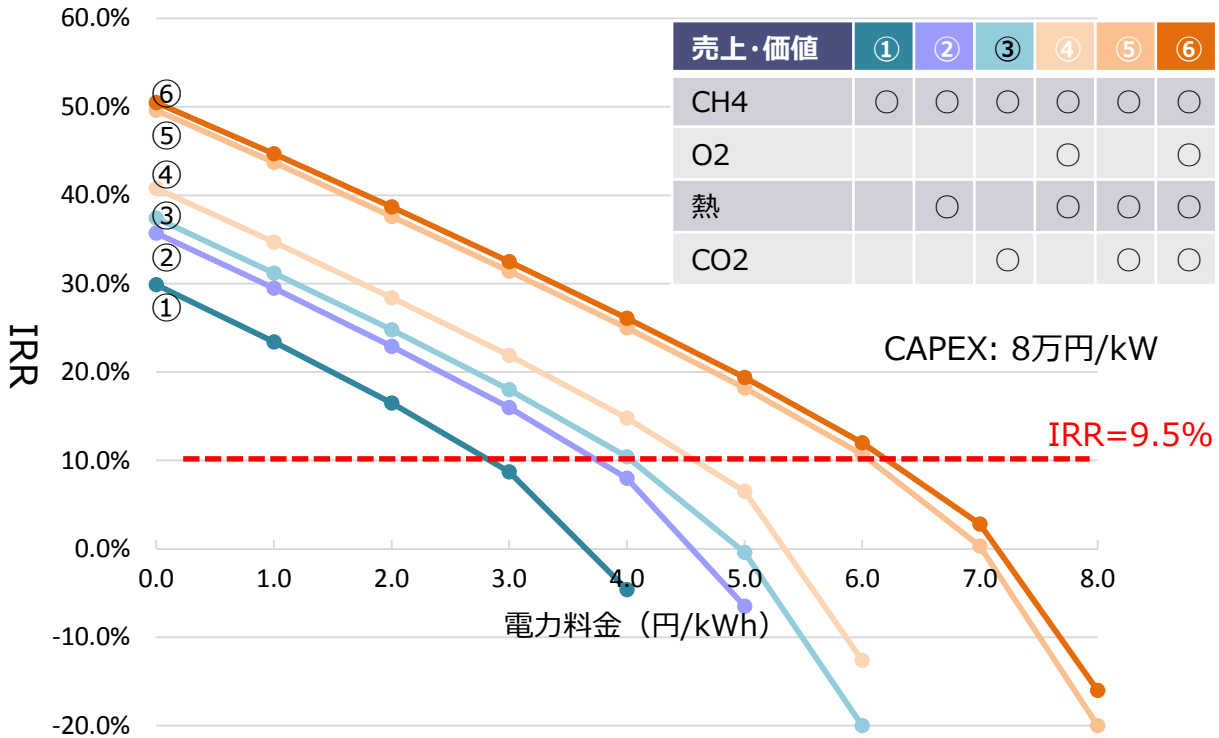
プロセス適用性・経済性評価(INPEX/Hitz)

INPEX

- ◆ 60,000 Nm3/h事業の収益性評価
- ◆ メタン販売だけでも電力料金が3円/kWh弱であればIRR=9.5%を満たす。
- ◆ 酸素・熱の外販収益を加味すれば、電力料金6.3円/kWhでもIRR=9.5%を満たす。

事業売り上げ内訳



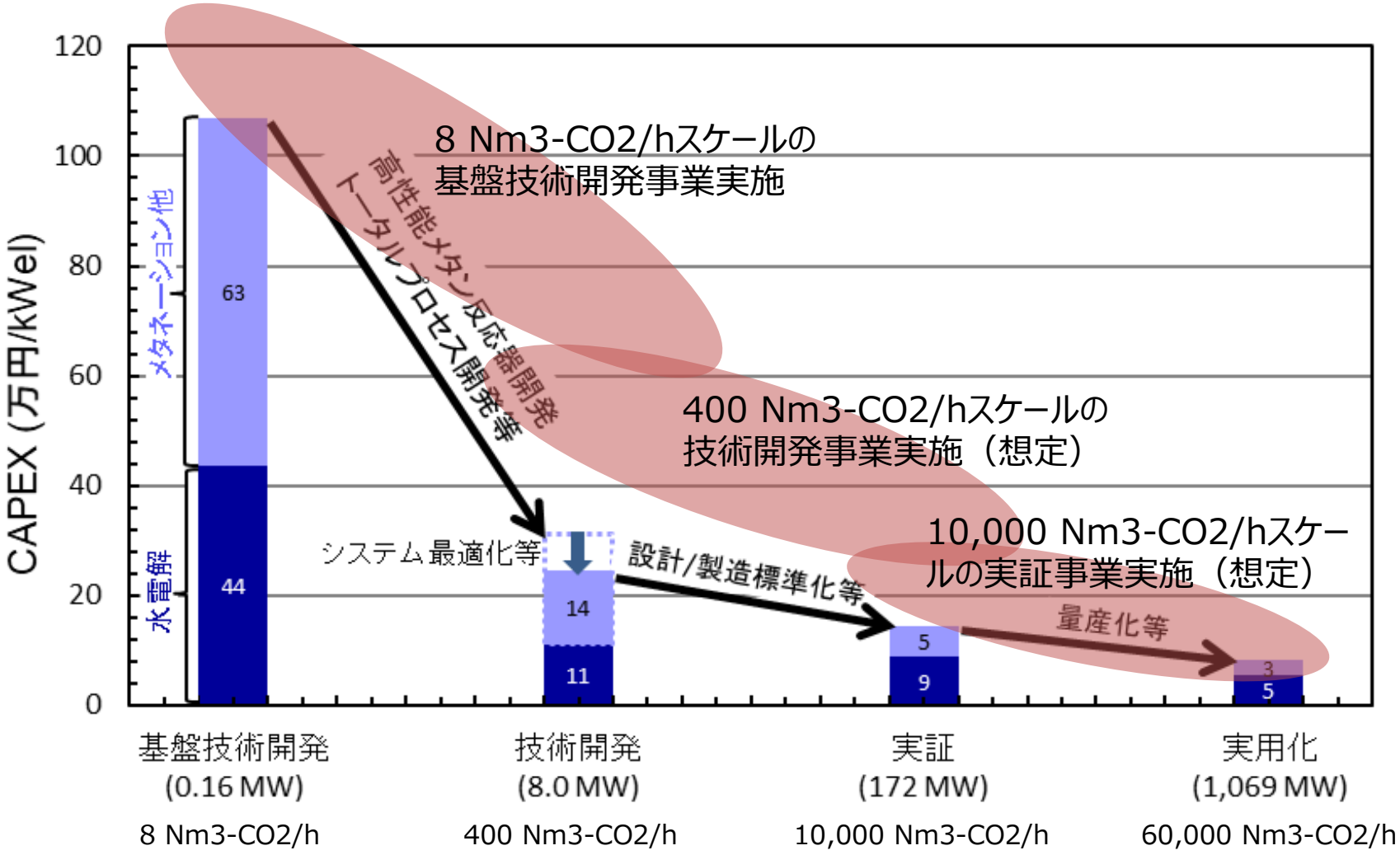


売上・価値	①	②	③	④	⑤	⑥
CH4	○	○	○	○	○	○
O2				○		○
熱		○		○	○	○
CO2			○		○	○

- ◆ PV2030+のロードマップ（2004年策定）における2030年の再エネ価格7円/kWhを試算に適用すると、国内生産モデルはIRR=9.5%を満たせない。ただし、2004年から状況は大きく変わっており、導入量・価格共に野心的な戦略が必要。
- ◆ CO2メタネーションの事業化には、電気代は2-3円/kWh以下が望ましい。

Copyright © 2018 INPEX CORPORATION. All rights reserved.

プロセス適用性・経済性評価(INPEX/Hitz)



- ◆ スケールアップによるCAPEXの低減イメージ図
- ◆ 事業を進めていく中で、課題やコスト削減対象が明確となり、徐々に削減していけるイメージ

Copyright © 2018 INPEX CORPORATION. All rights reserved.