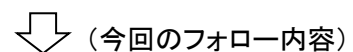


<第12回シナリオ研でのカーボンニュートラルメタン・メタネーションに関していただいたコメント>

- ・カーボンニュートラルメタンという言葉が一人歩きしているということに十分気をつけなくてはならない。
- ・CO<sub>2</sub>フリー水素に折角とったCO<sub>2</sub>を結び付けて、発熱量が2～3割少ないメタンに変えているだけで、これをカーボンニュートラルと言っていいのか？
- ・メタネーションの意味を熱力学的にもきちんと理解して使うべきである。



(今回のフォロー内容)

- 1 供給ガスがCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>だけの場合のメタネーション反応の平衡計算を実施。
- 2 実機メタネーション工程の概要を紹介  
(天然ガス由来アンモニア製造の一工程であり、供給ガス種はH<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, Ar, CO, CO<sub>2</sub>)

1 供給ガスがCO<sub>2</sub>と水素だけの場合の平衡計算

<プロセスシミュレーター (PRO/II V10.1.2) による断熱平衡計算(例) >

- ・Gibbs Reactor による断熱平衡計算
- ・圧力: 28.6 bar (出典①の Methanator Outlet 圧力)
- ・供給ガス温度: 314℃ (出典: 同上)
- ・反応後のガス組成  
CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:4 (mol. ベース)
- ・流出ガス種: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O

[出典①] 化学工学会「天然ガスを原料としたアンモニアプロセスの設計」  
Version 3 2014 年 6 月 12 日  
[http://altair.chem-eng.kyushu-u.ac.jp/scej\\_contest2014/download/processsim2014\\_v3.pdf](http://altair.chem-eng.kyushu-u.ac.jp/scej_contest2014/download/processsim2014_v3.pdf)

<計算結果>

- ・右表に示す。
- ・反応後のメタン濃度: 11.8 vol%
- ・反応後の温度: 793 °C  
(温度上昇: 479 °C)

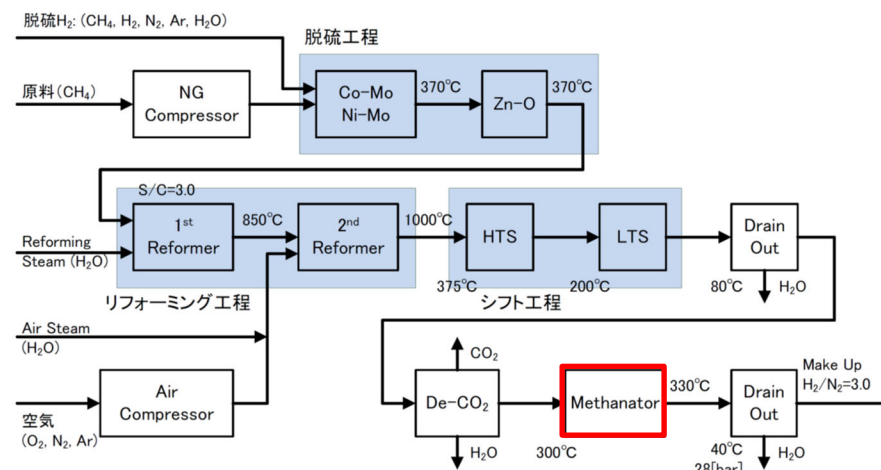
Stream Name		IN	OUT
Phase		Vapor	Vapor
Temperature	°C	314	793
Pressure	Bar	28.6	28.6
Flowrate	Kg-mol/hr	100	80.9
Composition			
CO <sub>2</sub>		0.2	0.056
H <sub>2</sub>		0.8	0.444
CO		0	0.073
CH <sub>4</sub>		0	0.118
H <sub>2</sub> O		0	0.309

【考察】

- メタン転化率が低い。
- ⇒ 反応器流出ガスからCH<sub>4</sub>を分離し、未反応ガスをリサイクルさせる必要がある。  
グローバルサプライチェーンの場合、分離したCH<sub>4</sub>の液化も必要ではないか？
- ⇒ 課題: 反応熱の有効利用、反応器のヒートスポット対策、システムの経済性、等

2 実機メタネーション工程の概要

(天然ガス由来アンモニア製造における一工程)  
(図表は出典①を引用。工程の要点はIAEにて整理)



天然ガスからのアンモニア製造 BFD (ブロックフローダイアグラム)

[出典①] 化学工学会「天然ガスを原料としたアンモニアプロセスの設計」  
Version 3 2014 年 6 月 12 日  
[http://altair.chem-eng.kyushu-u.ac.jp/scej\\_contest2014/download/processsim2014\\_v3.pdf](http://altair.chem-eng.kyushu-u.ac.jp/scej_contest2014/download/processsim2014_v3.pdf)

<Methanator (メタネーション工程)>

- ・脱炭酸工程(De-CO<sub>2</sub>) 流出ガス中に含まれる少量のCO<sub>2</sub>やCOはアンモニア合成触媒(鉄系、ルテニウム系)の触媒毒であるから、それらを触媒に不活性なメタンにする工程である。

【反応式(素反応)】

- ① CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> → CO + H<sub>2</sub>O - 41 kJ/mol
- ② CO + 3H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O + 206 kJ/mol

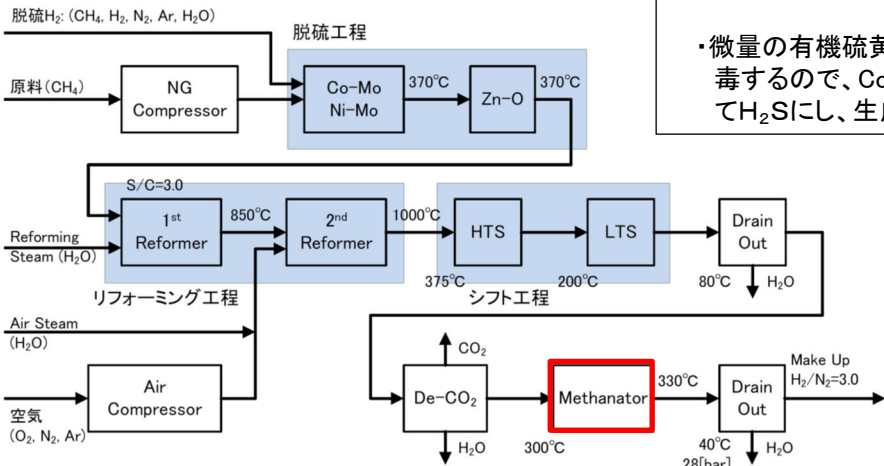
【物質収支・熱収支】(出典①)

温度(メタネーター入口/出口)	=	314	→	337	°C
CO濃度(同 入口/出口)	=	0.26	→	0.00	mol%
CO <sub>2</sub> 濃度(同 入口/出口)	=	0.06	→	0.00	mol%
温度上昇	=	23			°C

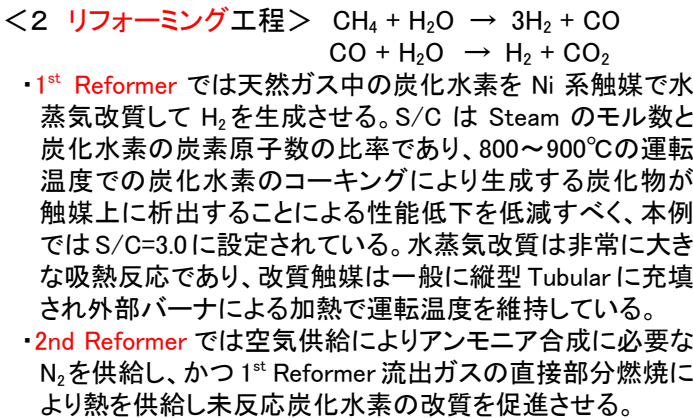
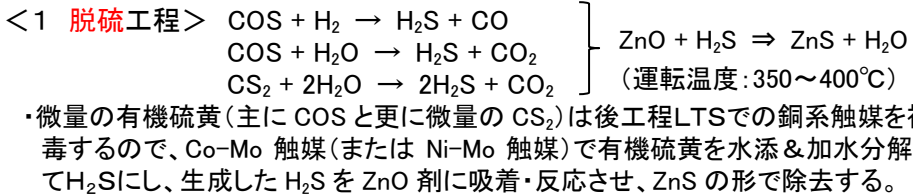
- ・COが0.26mol%、CO<sub>2</sub>が0.06mol%という低濃度でもガス温度上昇が23°Cもある。

3 実機天然ガスからのアンモニア製造プロセス

(図表は出典①を引用。  
工程の要点はIAEにて整理)



BFD (Block Flow Diagram) [出典①]



<4 De-CO<sub>2</sub> (脱炭酸工程)> 熱炭酸カリ法による化学吸収の場合  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Absorber)  $\rightleftharpoons$   $2\text{KHCO}_3$  (Stripper)  
・シフト工程から流出するガス中に含まれるCO<sub>2</sub>を除去する工程であり、CO<sub>2</sub>除去方式としては化学吸収法と物理吸収法がある。(PSA方式はH<sub>2</sub>製造の場合には適用可能であるが、アンモニア製造の場合はプロセスガス中にN<sub>2</sub>が含まれているのでH<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>だけを一緒にPSAで高純度分離回収するのは不可。)  
・一般的に、供給ガス圧力がかなり高い場合(想定: 4MPaG以上?)は物理吸収法(Selexol法、等)が適しており、ガス圧力がそれ程高くない場合は化学吸収法が適している。(化学吸収法も種々あり、原料が中圧天然ガスの場合、CO<sub>2</sub>除去率がアミン法よりも少し劣るがエネルギー効率が比較的良好な熱炭酸カリ法(吸収温度: 80~90℃)が採用される傾向にある。原料が比較的低圧の場合、エネルギー効率は熱炭酸カリ法に比べて少し劣るがCO<sub>2</sub>除去率が良いアミン法(吸収温度: 40℃程度の常温)が採用される傾向にある。)

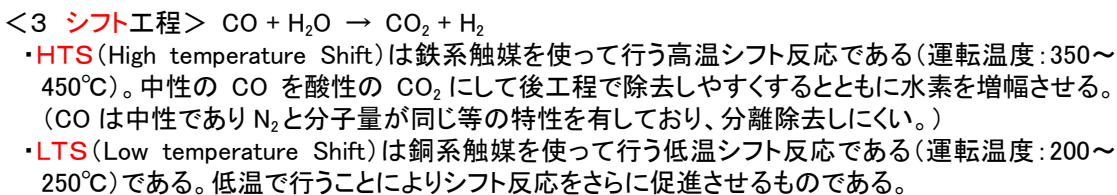
<5 メタネーション工程> ①  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  ②  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
・脱炭酸工程流出ガス中に含まれる少量のCOやCO<sub>2</sub>はアンモニア合成触媒(鉄系、ルテニウム系)の触媒毒であるから、それらを触媒に不活性なメタンにする工程である。基本的にはリフォーミングの逆反応であるから非常に大きな発熱反応である。(次頁メタネーション工程の特性参照)

Flow Number	1	2	3	4	5	6	7	8
Flow Description	Feed NG	Recycle H2	Feed Heater Inlet	Reforming Steam	1st Reformer Inlet	1st Reformer Outlet	Air	Air Steam
Component	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]
Methane	2,335.00	100.00	2.11	0.74	2,337.11	89.21	0.00	0.00
Hydrogen	0.00	0.00	210.77	74.05	210.77	8.05	0.00	0.00
CO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nitrogen	0.00	0.00	70.42	24.74	70.42	2.69	0.00	0.00
Argon	0.00	0.00	0.84	0.29	0.84	0.03	0.00	0.00
Ammonia	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Oxygen	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	0.00	0.00	0.51	0.18	0.51	0.02	7,005.00	100.00
Total	2,335.00	100.00	284.65	100.00	2,619.65	100.00	7,005.00	100.00
Vapour Fraction[-]	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Temperature[℃]	25.0	40.0	153.4	381.3	460.0	837.0	25.0	381.3
Pressure[bar]	10.0	48.5	37.0	42.0	35.5	33.0	1.0	42.0
Mass Flow[kg/h]	37,460.17	2,474.04	39,934.21	126,195.78	166,129.99	166,131.11	94,944.89	6,622.62

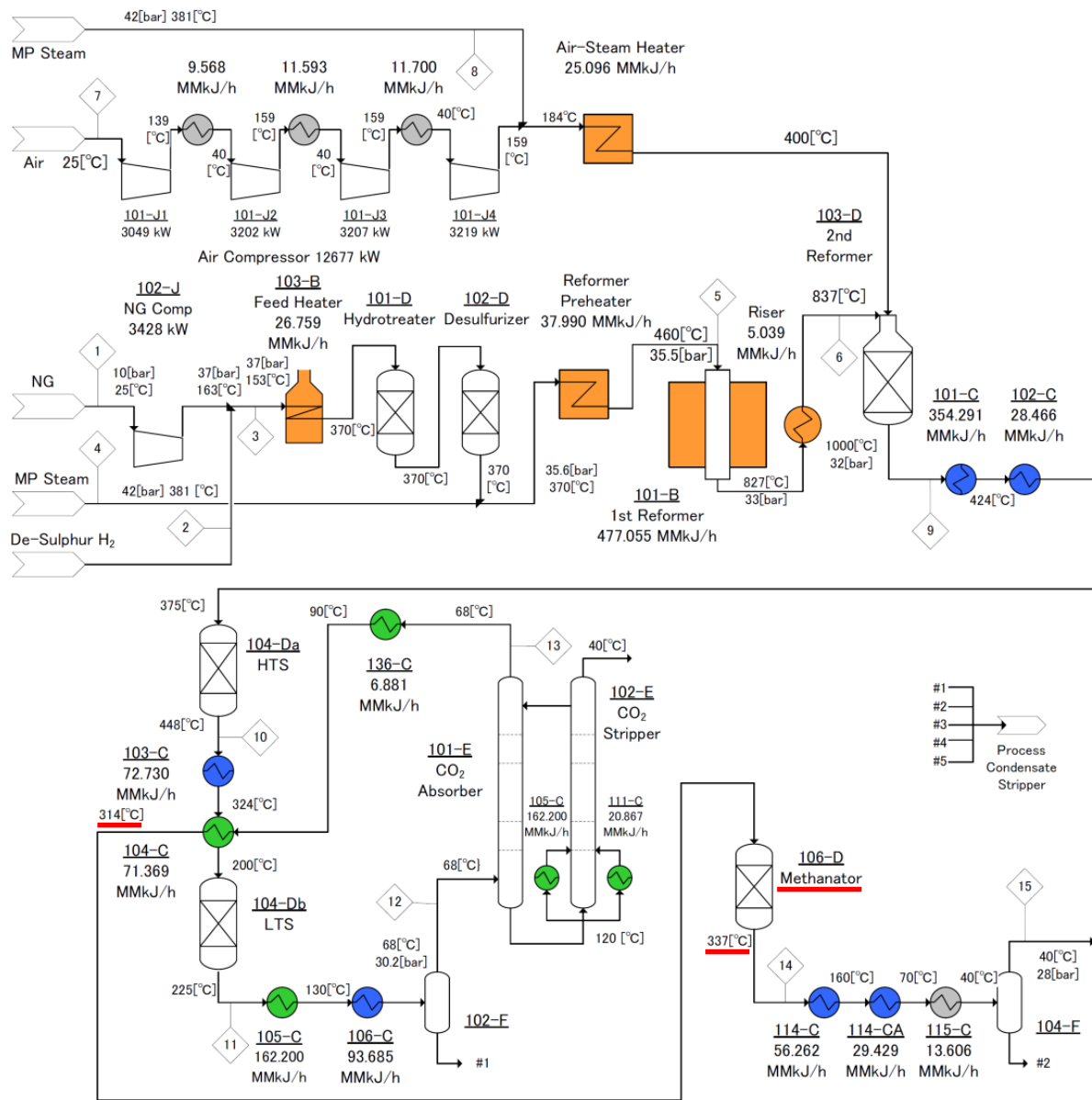
Flow Number	9	10	11	12	13	14	15	16
Flow Description	2nd Reformer Outlet	HTS Outlet	LTS Outlet	CO2 Absorber Inlet	CO2 Absorber Outlet	Methanator Outlet	Synthesys Gas Compressor Inlet	Synthesis Compressor Outlet
Component	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]	[kmol/h]	[mol%]
Methane	44.23	0.26	44.23	0.26	44.23	0.26	44.22	0.34
Hydrogen	6,497.96	37.85	7,620.79	44.39	7,980.57	46.48	7,980.53	60.84
CO	1,510.94	8.80	388.11	2.26	28.33	0.17	28.32	0.22
CO2	783.26	4.56	1,906.09	11.10	2,265.87	13.20	2,262.07	17.24
Nitrogen	2,629.75	15.32	2,629.75	15.32	2,629.75	15.32	2,629.65	20.05
Argon	31.32	0.18	31.32	0.18	31.32	0.24	31.32	0.29
Ammonia	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	5,671.71	33.03	4,548.88	26.49	4,189.10	24.40	141.50	1.08
Total	17,169.17	100.00	17,169.17	100.00	17,169.17	100.00	13,117.62	100.00
Vapour Fraction	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Temperature	1000.1	447.7	224.7	68.0	68.0	336.6	40.0	85.8
Pressure	32.0	31.4	30.9	30.2	29.4	28.6	28.0	205.0
Mass Flow	267,698.10	267,697.76	267,697.65	194,609.48	94,827.58	94,827.55	92,601.22	89,611.11

M/B (Material Balance)

[出典①] 化学工学会「天然ガスを原料としたアンモニアプロセスの設計」Version 3 2014年6月12日  
[http://altair.chem-eng.kyushu-u.ac.jp/~scej\\_contest2014/download/processsim2014\\_v3.pdf](http://altair.chem-eng.kyushu-u.ac.jp/~scej_contest2014/download/processsim2014_v3.pdf)



(産量 2000 t/d、アンモニア合成圧 200bar のコンベンショナルなアンモニアプロセス)  
ガス系 PFD



熱交換器●: プロセス内で熱回収される  
熱交換器●: スティーム系のSSH、Boiler、HP-ECO、LP-ECOとして熱回収する  
■: Furnace Heater

PFD (Procee Flow Diagram)



## 4 尿素合成プロセス

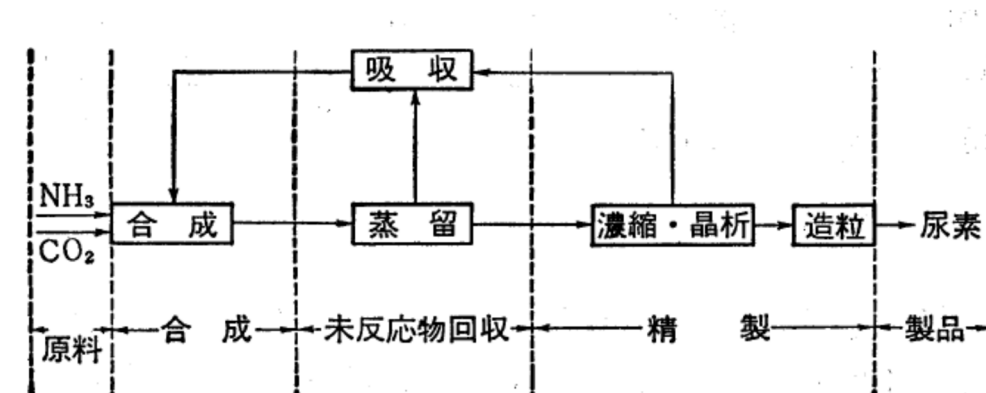
### <尿素合成プロセス紹介の背景>

山地先生の CCUS 解説(日本エネルギー会議の第4回連載記事):右欄

回収 CO<sub>2</sub> を商品として利用でき、ビジネスとして成立すれば素晴らしいが、現状では EOR を除けば利用規模としては物足りない。

↓ (一提案)

- ① 再エネ由来水素と窒素から再エネ由来アンモニアを製造し、回収 CO<sub>2</sub> と反応させて合成する尿素は再エネ由来尿素であり、既存の化石由来尿素を代替することが可能で、比較的大規模のCO<sub>2</sub>有効利用(CCU)と言えるのではないかな。
- ② さらに、革新的技術である人工光合成が商用化されれば、人工光合成由来尿素という将来の革新的な展開もあり得るのではないかな。



[出典②]「尿素合成プロセス」井上 繁 三井東圧化学(株)中央研究所  
[https://www.jstage.jst.go.jp/article/kagakutoseibutsu1962/7/1/7\\_1\\_30/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/kagakutoseibutsu1962/7/1/7_1_30/_pdf)

### <尿素合成系の要点 (実機設計を基に整理)>

反応式:  $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$  運転温度: 180°C 圧力: 145bara

- (1) 尿素合成は製品アンモニアと脱炭酸工程で得られるCO<sub>2</sub>だけで行っている。CO<sub>2</sub>の系外からの補給はなく、アンモニアが製品として利用される場合にはアンモニアは過剰に製造される。
- (2) 実機設計(例)では、プラント全体では NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub> = 2:1 のモル比で供給されて100%の反応率で製品になっているが、尿素合成器に供給されているNH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub>のモル比率は理論当量(2:1)よりもNH<sub>3</sub>過剰になっている。

[出典]: 山地憲治、日本エネルギー会議 連載 4 回目【CO<sub>2</sub> 回収・利用・貯留技術(CCUS)】

### 温暖化対策としてのCO<sub>2</sub>利用の意義

回収したCO<sub>2</sub>を貯留するCCSは廃棄物処分に相当し必ず追加コストがかかるが、CO<sub>2</sub>を商品として有効利用できれば収入が期待できる。つまり、CO<sub>2</sub>のリサイクル利用である。耐久性のある素材に変えてCO<sub>2</sub>を固定すればゼロ排出となるし、燃料に変換して化石燃料を代替して再び燃焼しても、もともと大気に放出される筈だったCO<sub>2</sub>が出るのだからCO<sub>2</sub>中立と主張できる。これがビジネスとして成立すれば確かに素晴らしい。

安倍首相は今年1月のダボス会議で、人工光合成技術などを引用して「今こそCCUを、つまり炭素回収に加え、その活用を考えるとみなのです」と述べ、持論の「経済成長と環境の好循環」を実現するイノベーションとしてCO<sub>2</sub>回収・利用(CCU)への意欲を示した。また、この発言を受ける形で、経済産業省はCCU実用化に向けたイノベーション促進を目的に資源エネルギー庁にカーボンリサイクル室を設置した。

カーボンリサイクルという響きが良いが、地球温暖化対策として意義あるものにするには高いハードルがある。経済的合理性が求められるのはもちろんのこと、温暖化対策として十分な量のCO<sub>2</sub>を利用できるか、利用プロセス全体(ライフサイクル)を通して本当にCO<sub>2</sub>削減になるのか等を見極める必要がある。地球温暖化対策としては世界全体として年間で億トン規模の莫大な量のCO<sub>2</sub>利用が必要で、現状ではEORを除けば利用規模としては物足りない。ドライアイスや溶接用ガスなどの利用は、他のCO<sub>2</sub>排出活動を代替することなく、短期間でCO<sub>2</sub>が大気に放出されるので温暖化対策としての意義は認められない。なお、EOR用にCO<sub>2</sub>を利用した場合、石油増進生産時に一部は大気に戻るが多くは地中にとどまっている。