# 2024年3月31日

# 報告書

# 実施期間 2023 年 5 月 26 日~2024 年 3 月 31 日

# ASR 排ガスからオレフィンを合成する触媒

# 及びシステムに関する共同研究

国立大学法人東海国立大学機構 未来社会創造機構 教授 則永 行庸 特任講師 中村 真季 博士2年生 島田 大輝

# 概要

名称

ASR 排ガスからオレフィンを合成する触媒及びシステムに関する共同研究

<u>実施期間</u>

2023年5月26日~2024年3月31日

## 開発/調査 代表者

名古屋大学 未来社会創造機構 教授 則永 行庸

#### 実施者

名古屋大学 未来社会創造機構 教授 則永 行庸 特任講師 中村 真季 博士2年生 島田 大輝

目的

- ① ASR 処理排ガスと水素や電力からオレフィン等炭化水素を製造する様々な転換プロセスの提案とプロセスシミュレーションの実施
- ② 各プロセスにおける投入エネルギーと製品収率の比較

実施内容

- ① 7つの転換プロセスの提案とプロセスシミュレーションの実施
- ② 有望なプロセスにおける製品の単位製造量当たりの所要エネルギーおよび製造コ スト試算

成果

- ASR 処理排ガス中の CO<sub>2</sub> を出発原料とし、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> もしくは C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> といった有価物 を製造する 7 つの反応経路の提示と転換プロセスの構築
- ② プロセスシミュレーターを用いた物質、エネルギー収支計算および設備コストの積み 上げに基づく製造コスト試算

# 技術報告

目次
1. 本研究の概要4
2.ASR 処理ガスの組成を用いて様々な反応経路によるオレフィン等炭化水素のプロ
セスシミュレーション
3. 反応経路による投入エネルギーと収率の比較(反応経路 1, 2, 7)26
4. まとめ
参考文献

#### 1. 本研究の概要

本研究は、自動車シュレッダーダスト(Automobile Shredder Residue: ASR)を燃焼処 理した際に排出される二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を有価物に転換リサイクルする合理的な化学 プロセスを提案することにより、カーボンニュートラル型産業構築に貢献することを目 的とする.

ここでは、ASR を部分燃焼して可燃性ガスへと転換し、それを燃料とするガスエンジ ンコジェネを行うとともに、発生する燃焼排ガスから CO<sub>2</sub>を回収し、これをエタンやエ チレンといった化学原料に転換するプロセスを提案する.加えて、プロセスシミュレー ターを用いた解析に基づいてそれらの性能を評価する.

表1と表2は、それぞれASR ガス化プロセスの概要と本プロセスにより製造される 可燃性ガスの組成である<sup>(1)</sup>.

方式	キルン式
ASR 処理量, kg/h	1200
ガス発生量, Nm³/h	3,350

表1 ASR ガス化プロセスの概要<sup>(1)</sup>

表2 ASR ガス化プロセスにより発生するガスの性状<sup>(1)</sup>

組成, mol%	H <sub>2</sub>	22.5
	СО	16
	CO <sub>2</sub>	7
	CH <sub>4</sub>	2.5
	<b>O</b> <sub>2</sub>	0.75
	$N_2$	51.25
温度, ℃	50	
圧力	大気圧	

昨年度の報告では、ASR 処理ガスを直接メタン合成処理(ダイレクトメタネーション)した場合と、ガスエンジンコジェネレーションシステムで利用した後、排ガスから 化学吸収で回収した CO<sub>2</sub>をメタン合成処理(化学吸収 CO<sub>2</sub>メタネーション)した場合 について,その反応器の型式及び操作条件についてケーススタディを実施し,最適化検 討を行った<sup>(2)</sup>.

本年度は、ASR 処理ガスを燃料とするガスエンジンコジェネ排ガス中の CO<sub>2</sub>をエタンやエチレンといった汎用化学原料に転換することを目的に、表3に示すように、昨年 度検討したメタネーションに加えて CO<sub>2</sub>の電解還元、光触媒還元、メタノール合成を経 由する7つの反応経路を検討した.

表 3 本研究で検討した ASR 処理ガスを燃料とするガスエンジンコジェネ排ガス中 CO2をエタンやエチレンに転換する7つの反応経路

反応経	ステッ			
路	プ数			
1	2	CO <sub>2</sub> +4H <sub>2</sub> →C (サバティ	CH <sub>4</sub> +2H <sub>2</sub> O エ反応)	2CH <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> →C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +2H <sub>2</sub> O (酸化カップリング) 未反応原料の リサイクル有
2	3	CO <sub>2</sub> +2H <sup>+</sup> +2e <sup>-</sup> →CO+H <sub>2</sub> O 2H <sup>+</sup> +2e <sup>-</sup> →H <sub>2</sub> (電解)	CO+3H <sub>2</sub> →CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O (CO メタネーション)	2CH <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> →C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +2H <sub>2</sub> O (酸化カップリング) 未反応原料の リサイクル無し
3	3	2CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O→2CO+H <sub>2</sub> (光還元)	CO+3H <sub>2</sub> →CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O (CO メタネーション)	2CH <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> →C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +2H <sub>2</sub> O (酸化カップリング) 未反応原料の リサイクル無し
4	2	CO <sub>2</sub> +4H <sub>2</sub> →C (サバティ	CH <sub>4</sub> +2H <sub>2</sub> O エ反応)	CH <sub>4</sub> →1/2C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +1/2H <sub>2</sub> (光化学反応)
5	2	CO <sub>2</sub> +4H <sub>2</sub> →C (サバティ	CH <sub>4</sub> →1/2C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +1/2H <sub>2</sub> (光触媒反応)	
6	3	$CO_2+2H^++2e^-\rightarrow CO+H_2O$ $2H^++2e^-\rightarrow H_2$ (電解)	CO+2H <sub>2</sub> →CH <sub>3</sub> OH (メタノール合成)	2CH <sub>3</sub> OH→C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +2H <sub>2</sub> O (触媒 MTO)
7	2	CO <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub> →C (メタノー	2CH <sub>3</sub> OH→C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +2H <sub>2</sub> O (触媒 MTO)	

検討する7つの反応経路の概略を以下にまとめる.

**反応経路 1**: ASR 処理ガスをガスエンジンコジェネレーションシステムで利用した後, 排ガスから化学吸収で回収した CO<sub>2</sub>(以下 ASR 回収 CO<sub>2</sub>)と水素を原料にメタンを合 成する.次に,回収したメタンに酸素を加え,酸化カップリング(OCM)を実施し,エ タン,エチレンを製造する. OCM における未反応ガスのリサイクルを行う.

**反応経路 2**: ASR 回収 CO<sub>2</sub>を電解還元して一酸化炭素 (CO)を製造する. 得られた CO, 未反応 CO<sub>2</sub> と水素を用いてメタネーションにより製造したメタンに酸素を加え, OCM を実施し,エタン,エチレンを製造する. OCM における未反応ガスのリサイクルは行 わない.

**反応経路 3**: ASR 回収 CO<sub>2</sub>を光還元反応により CO を製造する.得られた CO,未反応 CO<sub>2</sub> と水素を用いてメタネーションにより製造したメタンに酸素を加え,OCM を実施 し,エタン,エチレンを製造する.OCM における未反応ガスのリサイクルは行わない.

**反応経路 4:** ASR 回収 CO<sub>2</sub>と水素を原料にメタンを合成する. 製造したメタンから光化 学反応によりエタンを製造する<sup>(3)</sup>.

<u>反応経路 5</u>: ASR 回収 CO<sub>2</sub> と水素を原料にメタンを合成する.製造したメタンから光触 媒反応によりエタン,エチレンを製造する<sup>(3)</sup>.

**反応経路 6**: ASR 回収 CO<sub>2</sub>を電解還元して CO を製造する.得られた CO,未反応 CO<sub>2</sub> と水素を用いてメタノールを合成,その後,メタノールをエチレン,プロピレンに変換する.

**反応経路 7**: ASR 回収 CO<sub>2</sub>と水素から直接メタノールを合成,その後,メタノールをエ チレン、プロピレンに変換する.

以上の反応経路のプロセス解析によって得られた結果に基づき,出発原料である ASR から中間製品であるメタン, CO, メタノールを経て,最終製品であるエタン,エチレン,プロピレンに至る過程におけるマテリアルフローを表4にまとめる.

6

表 4	出発原料である	ASR から中間製品る	*経て最終製品に至る	る過程でのマテリアルフロ	·
-----	---------	-------------	------------	--------------	---

原料						中間品			最終製品				
	ASR	ガスエンジ ン排ガス中 CO2	回収率	回収CO₂量	со	CO2X	CH4	СНЗОН	C2H4	C3H6	C2H6		
反応経路	kg/h	kmol/h	%	kmol/h		kme	ol/h			kmol/h			
1							34.3		1.8		0.5		
2	2			3.3	31.0	3.1		0.1		0.1	※未更応CO2もメタン 合成に利用		
3		38.1 9		94.9	9.6	24.7	8.9		0.3		0.3	※未反応CO2もメタン 合成に利用	
4	1200.0		38.1	90.0	01.0			34.3				0.0	
5							34.3		0.0		0.0		
6					3.3	31.0		4.1	1.0	0.4		米未反応CO2もメタ ノール合成に利用	
7				51.7%%				49.8	12.1	4.8			
				※※メタノール分離工程でリポイラー」 メタノール合成反応器入り口のCO2額	載料にメタンを使用し に量が51.7kmol/h と	」、その排ガスのCO2 はなっている。	と回収(17.4kmol	/h)するため、これがAS	R排ガスからの回	QCO2に加わり,			

最終製品である C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>の収率を考えた場合,反応経路 6,7 が有望である.

反応経路1~3で採用したメタンの酸化カップリングについては,現在のところメタンから C<sub>2</sub>化合物への転換率は,ワンパスで2wt%<sup>(4)</sup>未満であり,未反応ガスのリサイクルによってようやく10%以上に達するレベルであり,C<sub>2</sub>,C<sub>3</sub>の収率はメタノールを経由してオレフィンを合成する反応経路6,7に比べると低い.

反応経路 4,5の光化学,光触媒反応に関しては,常温,常圧での操作が可能である などの特長があるが,メタンから C<sub>2</sub>化合物への転換率が,現在のところ 0.2 wt%以下と かなり低く,また,必要な設備や仕様が明確ではないことから,現時点では,工業プロ セスとして,そのコスト等を検討する段階ではないといえる. 2. ASR 処理ガスの組成を用いて様々な反応経路によるオレフィン等炭化水素のプロ セスシミュレーション

#### 2.1 反応経路1

ASR 処理ガスをガスエンジンコジェネレーションシステムで利用した後,排ガスから化学吸収で回収した CO<sub>2</sub>(以下 ASR 回収 CO<sub>2</sub>)と水素を原料にメタンを合成する. 次に,回収したメタンに酸素を加え,酸化カップリング(OCM)を実施し,エタン,エ チレンを製造する. OCM における未反応ガスのリサイクルを行う.





図 2 合成メタン酸化カップリングプロセスの概略

設備規模は 1200 kg/h 処理のキルン式 ASR(Automobile Shredder Residue)からの発生ガス 3350 Nm<sup>3</sup>/h の処理を想定している.ガスエンジン入口のガスとして,除塵,脱硫, 脱硝等の前処理が完了している大気圧, 50 ℃のものを想定した<sup>(1)</sup>.

#### ガスエンジン発電

原料ガスはコンプレッサーで6.5 barA まで昇圧される. 機械的制約から温度上昇を抑え るため、2 段(1 barA→2.5 barA→6.5 barA)で昇圧し、各段間にインタークーラーと気液分 離器を設け各々40℃まで冷却する. 加圧された原料ガスに燃焼空気を加えて、エンジン(平 衡反応器:Gibbs 自由エネルギー最小化による) へ供給する. 排ガス温度を395℃とし、そ の時に得られる熱エネルギーの77%が電力として得られるものとする. 排ガスは排熱ボイラーで150℃まで冷却され大気に排出される. その際に得られる熱で 4 barA の低圧蒸気を得る. ガスエンジン発電の発電効率は文献<sup>(4)</sup>を参考に46.5%とした.

#### CO2化学吸収

CO2 化学吸収工程のシミュレーションは、AspenPlus に内蔵されている MEA による CO<sub>2</sub> 分離回収 の Examle file をベースにして、反応や物性についてはこれを利用している. 供給された燃焼ガス は吸収塔で MEA 水溶液と接触し、CO<sub>2</sub>の約 90%が選択的に吸収され、残りの成分は吸収塔塔頂 部の洗浄段で MEA の随伴を防いだうえで放出される. 一方 CO<sub>2</sub>を吸収した吸収液(リッチアミン) は、吸収塔塔底から抜き出し再生塔へ送られる. 再生塔ではリボイラーでたき上げることにより CO<sub>2</sub>を離脱させて塔頂から抜き出す. CO<sub>2</sub>を放出した吸収液(リーンアミン)は、再生塔塔底から抜 き出し、冷却後吸収塔へ送られる. 回収した CO<sub>2</sub> は 98mol%程度である.

#### <u>CO</u>2メタネーション

メタン化反応はSabatier反応のみを想定する.化学吸収+CO<sub>2</sub>メタネーションの場合, メタネーション反応器の入口でのCO<sub>2</sub>濃度が98%程度であり,反応発熱が甚大になると 想定し除熱機能を持った低温型反応器を採用した.反応器は以下の目的で3段構成とし た.反応器は反応速度が充分速いとして平衡反応器(Gibbs 自由エネルギー最小化によ る)とする.処理ガスのCO<sub>2</sub> 濃度が高いので反応に伴う発熱が著しいので出口温度指 定(310°C:定温反応器)とする.第一反応器から出たガスは,第二反応器の予熱に利 用した後,クーラーで40°C冷却して凝縮水を除去する.その後二段目用の水素ガスを 添加し,予熱器で230°Cまで昇温し第二反応器へ供給する.予熱器の熱源は第一反応器 出口ガスとの熱交換によるものとする.第二反応器も出口温度指定(290°C:定温反応 器)とする.第二反応器から出たガスは,第三反応器の予熱に利用した後,クーラーで 40°C冷却して凝縮水を除去する.予熱器で210°Cまで昇温し第三反応器へ供給する.予 熱器の熱源は第二反応器出口ガスとの熱交換によるものとする.第三反応器から出たガ スは,第一反応器の予熱に利用した後,クーラーで40°C冷却して凝縮水を除去し,製品 ガスとする.

化学吸収+メタネーションの電力消費量について

化学吸収メタネーションの系統構成を図3に示す.電力バランスについて,ガスエンジンの発電量は2311kWに対して装置内消費電力は493kWであったため,約1800kW

程度外部へ供給が可能である.スチームバランスは排熱ボイラの発生蒸気量は1466 kg/h に対し装置内消費は3576 kg/h(再生塔リボイラ)が必要なため、2110 kg/h(1250 kW 相当) 不足している.しかし、反応器の高音の冷却負荷が1553 kW であるため、これを利用し て不足分を補うことが一つの解決策として考えられる.カーボンバランスを表 5 に示 す.生成された CH4 から化学吸収における CO2の損失分3.8kmol/h を引き新たに合成さ れた CH4 は 34.3 kmol/h となった.



図 3化学吸収メタネーションプロセスシミュレーション系統

	FEED [kmol/h]	PRODUCT[kmol/h]
CO	23.9	0
CO <sub>2</sub>	10.5	0
$CH_4$	3.7	34.3
TOTAL 38.1		34.3

表 5 カーボンバランス

### <u>酸化カップリング</u>

合成メタン(CH<sub>4</sub>)を利用し、CH<sub>4</sub>と酸素(O<sub>2</sub>)を高温で反応をさせるメタン酸化カップリ ング(OCM: Oxidative Coupling of Methane)を経てオレフィンを生成するプロセスを構築 した. OCM のプロセスシミュレーションの系統構成を図4に示す. OCM は H.R.Godini, 等の文献<sup>(5)</sup>を参考にプロセスシミュレーションを構築した. 文献ではミニプラントスケ

ールの実験設備における OCM リアクターと CO2 除去ユニットおよび分離ユニットを備 えている. CO2 除去ユニットは OCM 反応からの余分な二酸化炭素を分離し, OCM プ ロセスの下流ユニットやバイオガスの精製に影響を与える可能性があることを考慮す る必要がある.この研究では、アミン吸収と膜技術を組み合わせて、工業規模の OCM プロセスで生成された CO2を分離した.吸着システムは広範囲の吸収圧力(10~35 bar) で異なる CO2含有量のガス流を処理し,従来の 30 wt%のモノエタノールアミン(MEA) とメチルジェタノールアミン (MDEA) と活性化ピペラジン (PZ) の異なる混合物を含 む水溶液を使用して吸収が行われた. 37 wt% MDEA + 3 wt% PZ 水溶液は、10 bar 圧力 下で最も優れた二酸化炭素の除去性能, 最低の再生エネルギー消費, および吸収器内で のエチレン損失を提供することが観察された.アミン溶液の組成および操作圧力は,産 業規模の OCM プロセスに順じて設定した.必要なエネルギーと二酸化炭素除去のコス トをさらに削減するために、ハイブリッド膜吸収技術としての膜二酸化炭素分離の利用 が OCM ミニプラントスケール施設で実験的に調査されている. 分離ユニットは OCM プロセスの二酸化炭素除去にはポリマーメンブレンが使われてきたが,これらは十分な 選択性がなかった. そのため、メンブレンと吸収を組み合わせたハイブリッドプロセス を採用した.このプロセスにより、CO2の分離に必要なエネルギーが削減されたと同時 に、エチレンの損失は2%未満に抑えた.

上記システムに CO<sub>2</sub>メタネーションで得られたメタンを 34.3 kmol/h, 酸素を導入し, OCM における未反応ガスをリサイクルし, エタンとエチレンをそれぞれ 0.5 kmol/h, 1.8 kmol/h で得た.



11



図 4 OCM プロセスシミュレーション系統構成

## 2.2 反応経路2

ASR回収CO<sub>2</sub>を電解還元して一酸化炭素(CO)を製造する.得られたCOと水素を用いてCOメタネーションして製造したメタンと酸素を原料に,OCMを実施し,エタン,エチレンを製造する.OCMにおける未反応ガスのリサイクルは行わない.

### <u>CO2</u>電解システム

CO<sub>2</sub>化学吸収後, CO<sub>2</sub>電解を行いCOとH<sub>2</sub>を得る. CO<sub>2</sub>電解の概略図を図5に示す. プロトン交換膜電解セル(PEMEC)ではアノード側にH<sub>2</sub>O, カソード側にCO<sub>2</sub>を導入し, 水素とCOを得る(機密のため詳細は省く). 電流は3.96 A/cm2,平均セル電圧は2.00 V, 出力は316.47 kWとなる. ここに化学吸収で回収したCO<sub>2</sub>を34.3 kmol/hを導入した. その結果, COを3.3 kmol/hで得た.



図 5 プロトン交換膜電解セルの概略図

#### COメタネーション+OCM

 $CO_2$ 電解を用いて CO 生成し CO メタネーションを経てメタン(CH4)に転換し, その後 CH4 と酸素(O<sub>2</sub>)を高温で反応をさせるメタン酸化カップリング(OCM: Oxidative Coupling of Methane)を経てオレフィンを生成するプロセスを構築した. CO メタネーション+ OCM のプロセスシミュレーションの系統構成を図 6 に示す. CO<sub>2</sub> 電解で得られた CO から CO メタネーションを行った. CO メタネーションでは, CO を 3.3 kmol/h と未燃 の CO<sub>2</sub> を 31 kmol/h と H<sub>2</sub> を 11.4 kmol/h 導入した. CO メタネーションから 3.1 kmol/h の メタンを回収し, このメタンを OCM に導入する. OCM では CH4: 3.1 kmol/h, O<sub>2</sub> を 1.1 kmol/h 供給し, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> を 0.14 kmol/h, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> を 0.13 kmol/h で得た. 未反応 CO<sub>2</sub> もメタン合 成に利用した.

CO+H<sub>2</sub>は、反応によって大量の熱を放出するため、断熱反応器を使用できず、温度が 特定の温度を超えると逆反応が支配的となる.カスケード反応は、プロセス全体の生成 物収率に影響を与えず、水を添加しない.反応器のサイズを大きくすると、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の収率 は低下するが、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>はほとんど効果がないことがわかった.導入する O<sub>2</sub>の比率は C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の収率に影響するがここでは CO:O<sub>2</sub>を 4:1 とした.第2反応器に入る CH<sub>4</sub> をできるだ け純粋にするために、つまり ワンパス反応の変換率を 90%に近づけるためには、第1 反応器のサイズは非常に大きくする必要がある.







図 6 CO methanation + OCM プロセスシミュレーション系統構成

# 2.3 反応経路3

ASR 回収 CO<sub>2</sub>を光還元反応により CO を製造する.得られた CO と水素を用いて CO メタネーションして製造したメタンと酸素を原料に,OCM を実施し,エタン,エチレンを製造する.OCM における未反応ガスのリサイクルは行わない.

# <u>CO2</u>光還元

O2 光電解は、M.Tahir 等の文献<sup>(6)</sup>による変換効率を用いて ASR から回収した CO<sub>2</sub>を CO に変換した.気相中で CO<sub>2</sub>を H<sub>2</sub>O で還元する光触媒反応システムの概略図を図に 示す.リアクターは、長さ 5.5 cm、総容積 150 cm<sup>3</sup>のステンレス製円筒容器である.モ ノリスの寸法は以下の通り:直径=6 cm、長さ=0.50~10 cm、チャンネル・パー・スク エア・インチ (CPSI) =400 である.約 50 mg の触媒を塗布した後、モノリスを円筒形 のステンレス製反応器の中心に置き,反応器の上部にある反射鏡ランプからの光を通す ための水晶窓を取り付けた.反応器の温度は加熱・冷却ジャケットで調整した.光触媒 反応の活性化に使用した光源は,UV照射用の200W水銀ランプで,最大強度が252nm の非平行照射である.ランプの上部と側面に冷却ファンを取り付け,ランプの熱を除去 した.光強度はオンライン光プロセスモニターILT OPM-1D と SED008/W センサーで測 定した.リアクター上部を通過する平均照射強度は150 mW/cm<sup>2</sup>であった.リアクター はアルミホイルで覆われ,反応用の光は石英窓のみを通過するようにした.セル型光リ アクターの場合,リアクターチャンバーと光源はモノリス型リアクターと同じである. さらに,光が触媒表面に効率的に分布するように,ナノ触媒粉末 50mg を反応器の底部 に均一に懸濁した.上記光還元装置にCO<sub>2</sub>を34.3 kmol/h 投入し,その結果 CO の回収 量は9.6 kmol/h となった

### CO メタネーション+OCM

 $CO_2$  光還元から求められた CO を用いて OC メタネーション+OCM を行い  $C_2H_6$  と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を回収する.詳細は反応経路 2 で示しているため、ここでは省略する.この時未反 応 CO<sub>2</sub>もメタン合成に利用した.光還元にて回収した CO 9.6 kmol/h と未反応 CO<sub>2</sub>から、 CH<sub>4</sub>を 24.7 kmol/h を得た.回収した CH<sub>4</sub> 8.9 kmol/h と酸素 2.3 kmol/h を OCM に用い た結果、 $C_2H_6$ の回収量は 0.3 kmol/h、 $C_2H_4$ の回収量は 0.3 kmol/h となった.

#### 2.4 反応経路4

ASR 回収 CO<sub>2</sub>と水素を原料にメタンを合成する. 製造したメタンから光化学反応に よりエタンを製造する<sup>(3)</sup>.

#### <u>ガスエンジン発電からメタネーション</u>

CO<sub>2</sub>化学吸収後の CO<sub>2</sub>回収量は 34.3 kmol/h とした.回収した CO<sub>2</sub> 34.3 kmol/h と水素 26 kmol/h を用いてメタネーションを行った結果, 34.3 kmol/h のメタンを得た.反応 経路1で詳細を説明しているためここでは省略する.

#### 光電気化学反応

回収した CO<sub>2</sub>を光電気化学反応でメタンからエタンへの転換する.酸化タングステン(WO3)光電極を用いた(2022 年度都立大学報告書).可視光の波長 452nm,光強度 6.8 mW/cm<sup>2</sup>,照射面積 16 cm<sup>2</sup>,照度 6.8 mW/cm<sup>2</sup>,投入した光エネルギー109 mW,印加電圧 1.20 V における各々の生成物の生成速度は, $R(H_2) = 1.21 \mu mol min^{-1}$ , $R(C_2H_6) = 0.15 \mu mol min^{-1}$ , $R(CO) = 0.027 \mu mol min^{-1}$ , であった.この時の光電流値は 4.31mA であり,印加電圧 1.2 V との積 5.17 mW が投入電力である.これらの数値から光電気化学反応のエネルギー効率を算出したところ 7.5% となる.この電極を用いて、メタネーションで得られた 34.3 kmol/hのメタンを導入し、 $0.5 \times 10^{-2} kmol/h$ のエタンを得た.

#### <u>C2H6分離</u>

光電気化学反応から得たエタンを用いて CH<sub>4</sub>/C2H<sub>6</sub>を分離するためのプロセスを図 7 に 示す. このプロセスは L. Garcia, et. Al.,2019<sup>(7)</sup>を参考として構築した. 図 8 はガスの CH<sub>4</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を分離するシミュレーション系統構成図である. しかし C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の濃度が 2%と低 く C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>が脱着されると CH<sub>4</sub> も同時に脱着してしまうため,純度 90%以上の C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を分 離することは困難であった. 仮に C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の濃度を 20%とすると,純度が 40%,しかし収 率は 0.005%となった. メタンから C2 化合物への転換率が現在のところ 0.2%以下であ った.



図 7 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>分離プロセスシミュレーション系統構





#### 2.5 反応経路5

ASR 回収 CO<sub>2</sub>と水素を原料にメタンを合成する. 製造したメタンから光触媒反応に よりエタン,エチレンを製造する<sup>(3)</sup>.

#### <u>ガスエンジン発電からメタネーション</u>

CO<sub>2</sub>化学吸収後の CO<sub>2</sub>回収量は 34.3 kmol/h とした.回収した CO<sub>2</sub> 34.3 kmol/h と水素 26 kmol/h を用いてメタネーションを行った結果, 34.3 kmol/h のメタンを得た.反応経 路1で詳細を説明しているためここでは省略する.

#### 光電気触媒反応

回収した CO<sub>2</sub>を光電気触媒反応でメタンからエタンへの転換する. Au/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒を 用いた(2022 年度都立大学報告書). 可視光の波長 254 nm, 光強度(照度)15 mW/cm<sup>2</sup>, 照 射面積 25 cm<sup>2</sup>, 投入した光エネルギー375 mW, 印加電圧 1.20 V における各々の生成物 の生成速度は,  $R(H_2) = 1.63 \mu mol min<sup>-1</sup>$ ,  $R(C_2H_6) = 0.95 \mu mol min<sup>-1</sup>$ ,  $R(CO) = 0.02 \mu mol$ min<sup>-1</sup>, であった. これらの数値から光電気触媒反応のエネルギー効率を算出したとこ ろ 7.8 %となる. この電極を用いて, メタネーションで得られた 34.3 kmol/h のメタン を導入した場合, 0.4×10<sup>-3</sup> kmol/h のエタンと 0.4×10<sup>-1</sup> kmol/h のエチレンを得た.

#### <u>C2H6分離</u>

光電気化学反応から得たエタンを用いて  $CH_4/C_2H_6$ を分離するためのプロセスを図9に 示す. このプロセスは L. Garcia, et. Al.,2019<sup>(7)</sup>を参考として構築した. しかし  $C_2H_6$ の濃 度が 2%と低く  $C_2H_6$ が脱着されると  $CH_4$ も同時に脱着してしまうため,純度 90%以上 の  $C_2H_6$ を分離することは困難であった. 仮に  $C_2H_6$ の濃度を 20%とすると,純度が 40%となった. しかし収率は 0.005%であった. メタンから C2 化合物への転換率が現 在のところ 0.2%以下であった.

18



図 9 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>分離プロセスシミュレーション系統構



図 10 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の純度(左), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の収率(右)

#### 2.6 反応経路6

ASR 回収 CO<sub>2</sub>を電解還元して CO を製造する.得られた CO,未反応 CO<sub>2</sub>,水素を用いてメタノールを合成,その後、メタノールをエチレン、プロピレンに変換する.

#### <u>ガスエンジン発電</u>

CO<sub>2</sub>化学吸収後のCO<sub>2</sub>回収量は34.3 kmol/hとした.反応経路1で詳細を説明しているためここでは省略する.

#### <u>CO2</u> 電解

反応経路2で詳細を説明しているためここでは省略する.ここに化学吸収で回収した CO<sub>2</sub>を34.3 kmol/hを導入した.その結果, COを3.3 kmol/hを得た.

## <u>COメタノール合成</u>

COメタノール合成のプロセスは、R.Timsina等<sup>(7)</sup>の研究に基づいて構築された.Aspen Plus V11を使用して合成ガスからメタノールへの変換のシミュレーションを実施した. 反応器内での物性を「RK-Aspen」モデルで定義した.反応器内の温度と圧力は均一であ り、合成ガスは定常的で純粋で供給される.標準条件は、圧力が50~100気圧、温度が 220~280℃である.生成物は液体から分離され、蒸留塔でメタノールと水が分離される. 水素のリサイクルストリームが選択され、分離されたガスはCOx分離器で圧縮される. メタノールと水の分離は圧力1.4 barのコンデンサーと1.7 barのリボイラーで行われ、蒸 留塔は74.9~100.15℃で運転される.この時COを3.3 kmol/h、CO<sub>2</sub>を31.0 kmol/h、H<sub>2</sub>を2.4 kmol/h導入した時、メタノールを4.1 kmol/h 得た.

#### <u>MTO 合成</u>

水を含むメタノールはポンプで3 barA に昇圧し,反応ガスとの熱交換により気化し 340℃まで加熱してMTO 反応器へ供給する.MTO 反応器は収率指定の反応器モデルと し出口組成を指定する.MTO 反応器出口温度を525℃とし,得られる熱で44 barAの蒸 気を製造しタービンに供給する.タービン出口は水の40℃における蒸気圧である-0.094 barG とする.反応器の触媒再生として,反応器出口に含まれるCOKE(炭素)を分離し, 燃焼用空気を加えて燃焼炉(転化率指定反応器)で燃焼させ,排ガスからの熱回収によ り3 barA の低圧蒸気を得る.反応器出口ガスを熱回収及び冷却器で40℃まで冷却し気 液分離した後,コンプレッサーで16.3 barA まで昇圧し,スクラバーを模した成分分離 器でCO<sub>2</sub>を取り除く.さらに35 barAまで昇圧し,リサイクルガスと混合し,ドライヤ (成分分離器)で水分を除去する.-160℃まで冷却し4塔からなる深冷分離方式により

99.99%のエチレン及びプロピレンを分離精製する.以上から全体の電力は

18,175kW(15,400kW程度は水素を得るための水電解に必要とする電力)となった.メタノ ールからオレフィンを合成する既存技術は,エチレン/プロピレンを併産するプロセス とプロピレンを単産するプロセスが実用化されている.併産プロセスにはエチレン/プ ロピレン比率を0.75~1.5 の範囲で調整できるUOP 社のMTO プロセス, 0.1~1.2 の範 囲で調整できるLurgi 社のMTP と日揮/三菱ケミカルのDTP プロセスがある.プロピレ ン単産プロセスは,プロピレンを分離した後にC2=, C4+を更に重合,分解してプロピ レンに転換する.

 $C2 = /C4 = + \rightarrow C6 = \sim C8 = \rightarrow C2 = \sim C4 = (1)$ 

その転換方法は,用いられる触媒によって異なる.SAPO 系触媒は細孔径が小さく,C4= 以上の高級炭化水素が孔内に拡散できないため重合・分解活性は低く、細孔径が大きな ZSM-5 系触媒は分子径の大きな高級炭化水素をC2=~C4=に転換できる. プロピレン 単産の場合には, SAPO 系触媒のMTO 反応器はMTO の下流にZSM-5 系触媒を用いた オレフィンコンバーション(OC)反応器を追加し, ZSM-5 系触媒のMTP, DTP 反応器 はC2=, C4=+を反応器にリサイクルし, プロピレンに転換する. プロピレンはエチレン に比べて市場のニーズ,価格とも高いことから,実用化されているプロセスはC2=/C3= 併産型とC3=単産型である.メタノールからエチレンを製造することを目的としている 本スタディでは, C2=/C3=併産の場合にはエチレン収率の高いMTO プロセス, C2=単産 の場合にはMTO+OC プロセス, MTP プロセスが望ましい. を含むメタノールはポンプ で3 barA に昇圧し,反応ガスとの熱交換により気化し340℃まで加熱してMTO 反応器 へ供給する. MTO 反応器は収率指定の反応器モデルとし出口組成を指定する. MTO 反 応器出口温度を525℃とし,得られる熱で44 barA の蒸気を製造しタービンに供給する. タービン出口は水の40℃における蒸気圧である-0.094barGとする.反応器の触媒再生と して,反応器出口に含まれるCOKE(炭素)を分離し,燃焼用空気を加えて燃焼炉(転 化率指定反応器)で燃焼させ、排ガスからの熱回収により3barAの低圧蒸気を得る.反 応器出口ガスを熱回収及び冷却器で40℃まで冷却し気液分離した後、コンプレッサーで 16.3 barA まで昇圧し、スクラバーを模した成分分離器でCO<sub>2</sub>を取り除く. さらに35 barAまで昇圧し、リサイクルガスと混合し、ドライヤ(成分分離器)で水分を除去する. -160℃まで冷却し4塔からなる深冷分離方式により99.99%のエチレン及びプロピレンを 分離精製する.

上記システムにメタノールを4.1 kmol/hと水4.2 kmol/h を導入しエチレン1.0 kmol/h, プロピレン0.4 kmol/hを得た.



図 11 MTO シミュレーション系統構成図

#### 2.7 反応経路7

ASR 回収 CO<sub>2</sub>と水素から直接メタノールを合成し, その後, メタノールをエチレン, プロピレンに変換する.

#### ガスエンジン発電CO2化学吸収

CO<sub>2</sub>化学吸収後のCO<sub>2</sub>回収量は51.7 kmol/hとした.本工程の場合,メタノール分離工程 でリボイラー燃料にメタンを使用し,その排ガスのCO2を回収(17.4 kmol/h)するため, これがASR排ガスからの回収CO<sub>2</sub>に加わり,メタノール合成反応器入り口のCO<sub>2</sub>流量が 51.7 kmol/hとなっている.

## <u>メタノール合成</u>

文献<sup>(9)</sup>を基にAspenPlusでシミュレーションモデルを構築した.それを用いて、シミュレ ーションを実施し、メタノール合成工程の熱・物質収支を構築した.メタノール合成の フィードガスとしては、一般的なメタノール合成は今でもCO等の合成ガスが原料だが、 CO2 を原料とするメタノール合成技術(触媒)も圧力などの反応条件や転化率は合成ガ ス原料と比べても遜色ないところまで進歩しているため、本検討ではCO<sub>2</sub>→CO 変換は 行わず、CO<sub>2</sub>を原料とするものとする.参考としてCO/H<sub>2</sub>の例として、Johnson Matthey の最近の特許<sup>(10)</sup>から引用した.反応器1塔からなるシンプルなプロセスのM/B について みてみる.近年はCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 原料のプロセス開発が主流のため、CO/H<sub>2</sub> からのMeOH合成 に関する最新情報は少ない.大型化を目指すメガメタノールは、2塔シリーズ型反応器 を採用して、ワンパス転化率を高めている.原料中にCO<sub>2</sub>が含まれるが、共存するCO<sub>2</sub> はメタノール合成反応を促進するので実機には数%~10%のCO<sub>2</sub>が含まれる.水を含有 する租メタノールは分離することなくそのままMTO プロセスの原料とする.

メタノール合成のフィードガスとしては、一般的なメタノール合成は今でもCO 等の 合成ガス供給されるCO<sub>2</sub> の3 倍のモル数の水素を加えて、コンプレッサーで78 barA ま で昇圧する.機械的制約から温度上昇を抑えるため、4段(1.1 barA→3 barA→9 barA→27 barA→78 barA)で昇圧し、各段間にインタークーラーと気液分離器を設け各々40℃まで 冷却する.加圧されたCO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> ガスにリサイクルガスを加えて、210℃まで加熱してメ タノール成反応器(平衡反応器:Gibbs 自由エネルギー最小化による)へ供給する.反応 器は断熱とし、回収熱交換器、蒸留塔のリボイラー、冷却器で35℃まで冷却し気液分離 器へ送られる.未反応の水素等のガスはブロワーで加圧されて反応器へリサイクルする. 液は1.6 barA まで減圧し、気液分離後蒸留塔へ送られてメタノールを濃縮する.

# <u>MTO 合成</u>

反応経路6で詳細を説明しているためここでは省略する.上記システムにメタノールを 49.8 kmol/hと水300 kmol/h を導入しエチレン12.1 kmol/h, プロピレン 4.8 kmol/hを得た.



図 12 メタノール合成シミュレーション系統構成図

#### 3. 反応経路による投入エネルギーと収率の比較(反応経路1,2,7)

反応経路1~3で採用したメタンの酸化カップリングについては,現在のところメタンから C<sub>2</sub>化合物への転換率は,ワンパスで1%で,未反応ガスのリサイクルによってようやく 10%までに達するレベルであり, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>の収率はメタノールを経由してオレフィンを合成する反応経路6,7に比べると低い.

反応経路4,5の光化学,光触媒反応に関しては,常温,常圧での操作が可能である などの特長があるが,メタンから C2 化合物への転換率が現在のところ 0.2%以下とか なり低く,また,必要な設備や仕様が明確ではないことから,現時点では,工業プロセ スとして,そのコスト等を検討する段階ではないといえる.

これらの理由から、反応経路1,2,7について詳細を示す.

反応経路 1, 2, 7 の PFD に基づいて,各機器のコストを積み上げから CAPEX を,投入エネルギーや水素のコスト,人件費等を積み上げて OPEX を試算した.年あたりの CAPEX と OPEX を表 6 に示す.設備費用の CAPEX は 20 年間の耐用年数 *a* として算出 した.

OPEX は主に表 7 に示すユーティリティおよび原料コスト,人件費を用いた.また 1\$は 148 円,1€は 162 円とした.熱エネルギーはプロセス内で融通できるので,供給するエ ネルギーとしてはガス昇圧などのコンプレッサー動力のための電力が主要なものであ り,反応経路ごとに必要な電力を算出した.

反応経路1は51.7 kmol/hの回収CO<sub>2</sub>からエチレン1.8 kmol/h, エタン0.5 kmol/h回 収し,その収率はそれぞれ4%,1%となった.電力は総計807 kW, 製品当たりの所要電 力は,1614 kWh/kmol-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>,448 kWh/kmol-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>であった.

コスト評価はメタネーションと OCM を各々に行った.メタネーションプロセスは 昨年度に設計した化学吸収+メタネーションのプロセスフロー図<sup>(2)</sup>と表7に示すユー ティリティ及び原料コストを用いてコストを算出した.その結果 CAPEX は 2.2 億円/a, OPEX は 15 億円/年であった. OCM は文献<sup>(5)</sup>の Table.5 Case1 の値をコスト計算に用い た.文献と本研究の CH<sub>4</sub>投入量の比例計算から計算し, CAPEX は 0.3 億円/a, OPEX は 12 億円/年であった.以上から,反応経路1の総コストは CAPEX が 3 億円/年, OPEX が 27 億円となった. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の製造原価は 5,739 円/kg となった。 反応経路2は同様の回収CO<sub>2</sub>からエチレン0.14 kmol/h, エタン0.13 kmol/h回収し, その収率は0.3%, 0.3%となった. 電力は総計6544 kW, 製品当たりの所要電力は, 47184 kWh/kmol-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 52088 kWh/kmol-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>となった.

コスト評価は CO<sub>2</sub> 電解, CO メタネーションと OCM のコストを各々算出した. CO<sub>2</sub> 電解は文献<sup>(10)</sup>の Fig.5 および Fig,6 の R-101(電極)の CAPEX と OPEX に基づき算出した. その結果, CAPEX は 8 億円/a, OPEX は 45 億円/年であった. CO メタネーションと OCM は文献<sup>(11)</sup>を参考に設計した PFD と表 7 を用いて算出した. その結果 CAPEX は 1.2 億円 /a, OPEX は 13 億円/年であった. 以上から,反応経路 2 の総コストは CAPEX が 9 億 円/年, OPEX が 58 億円となった. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の製造原価は 144,397 円/kg となった。

反応経路7は同様の回収 CO<sub>2</sub>からエチレン 12.1 kmol/h, プロピレン 4.8 kmol/h を回 収し,その収率は46%,29%となった. 電力は総計 1465 kW, 製品当たりの所要電力は 121 kWh/kmol-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 305 kWh/kmol-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>となった.

コスト評価は Aspen を用いて設計した PFD と表 7 から算出した. メタノール合成と MTO のコストを各々算出した. その結果メタノール合成は CAPEX は 0.4 億円/a, OPEX は 12 億円/年であった. MTO の CAPEX は 3.3 億円/a, OPEX は 14 億円/年であった. 以 上から,反応経路 7 の総コスト反応経路 7 の総コストは CAPEX が 4 億円/年, OPEX 26 億円となった.

本検討結果において、最も経済的に合理的と判断できる反応経路 7 においては、年 あたりの CAPEX と OPEX は、それぞれ 6.5 と 25 億円である。その合計は 27 億円であ り、これは年間の製造コストである。年間の  $C_{2}H_{4}$  と  $C_{3}H_{6}$ の製造量の合計は、8,000 h/yr とすれば、(202+339) ×8000=4,323 tonne である。これらから、 $C_{2}H_{4}$  と  $C_{3}H_{6}$ の製造原価 は、30÷4.323=687 円/kg となる。石油由来のエチレンの価格としては、約 100 円/kg 程 度であり、本提案プロセスで合成したオレフィンの価格は、今回与えた前提条件の下で は、その 7 倍程度となることが分かる。

26

反応経路	プロセス 所要電力	生産量         製造所要           C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			エネルギー原単位 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		CAPEX 億円/a	OPEX 倍口 /vr	
	kW		kmol/h			kWh/kmol		a=20yr	/⊡×  J/yI
1	807	0.5	1.8		1614.0	448.3		3	27
2	6544	0.1	0.1		65440.0	52088.8		9	58
7	1465		12.1	4.8		121.1	305.2	4	26

# 表 6 反応経路 1, 2, 7 の CAPEX および OPEX

# 表 7 コスト計算に用いたユーティリティおよび原料コスト,人件費等の前提

Utility	Total heating duty	kW	2.50E-06	\$/kJ
	Total cooling duty	kW	2.12E-07	\$/kJ
	Electric power	kW	0.0775	\$/kWhr
Wastewater		m3	0.056	\$/tonne
Raw materials	FEED	tonne/hr	100	\$/tonne
	H2-1	tonne/hr	2500	\$/tonne
	H2-2	tonne/hr	2500	\$/tonne
	H2-3	tonne/hr	2500	\$/tonne
	S18(MeOH)	tonne/hr	550	\$/tonne
	S35(water)	tonne/hr	1	\$/tonne
	CO(CO 90%, CO2 10%)	tonne/hr	100	\$/tonne
	O2	tonne/hr	0	\$/tonne
Labor			60000	\$/person/year

工程	反応	Cの転換率 %	根拠
1	CO2+4H2→CH4+2H2O (サバティエ反応)	100.0	収支:本文中の図3のプロセスフローダイアグラムの第一反応器に34.3 kmol/hのCO2を導入. その後 3 段の等温反応機を経て得られたメタンは34.3 kmol/hとなることから転換率は100 % となった.
2	2CH4+O2→C2H6+ 2H2O (酸化カップリング) 未反応原料のリサイクル 有	13.9	収支:文献5のTable1(C2H4が5.37 mol%, C2H6が1.57 mol%)の転化率を参照し, 34.3kmol/h のCH4をOCM反応器に導入した場合, C2H6が0.5 kmol/h, C2H4が1.8 kmol/hとなり, Cベー スの転化率は13.9 %となった.
3	CO2+2H++2e-→ CO+H2O 2H++2e-→H2 (電解)	9.6	収支:プロトン交換膜電解セルを用いたCO2電解システムを利用し,プロセスシミュレータで 計算した入口CO2が1.1 kmol/hに対し,出口のCOが0.11kmol/hとなり転化率9.6%となった. 上述したCO2電解を参考にCO2が34.3 kmol/h入った場合,出口COは3.3kmol/hとなった.
4	CO+3H2→CH4+H2O (COメタネーション)	92.3	収支:文献3,7,12を参考にPFDを作成しプロセスシミュレーションを実施し、3.3kmol/hのCO を導入し、出口のCH4は3.1kmol/hとなり、92%の転化率を得た。
5	CO+3H2→CH4+H2O (COメタネーション)	92.3	収支: 文献3,7,12を参考にPFDを作成しプロセスシミュレーションを実施, 3.3kmol/hのCOを
6	2CH4+O2→C2H6+ 2H2O (酸化カップリング) 未反応原料のリサイクル	12.0	導入し, 出口のCH4は3.1kmol/hとなり, 92%の転化率を得た.3.05kmol/hのCH4を導入し, 0.1kmol/hのC2H6と0.1kmol/hのC2H4となり, Cベースの転化率は12%となった.
7	CO2+3H2→ CH3OH+H2O (メタノール合成)	96.0	収支:プロセスシミュレーター(本文図11)において、51.7kmol/h※のCO2をメタノール反応器 に導入した.メタノール反応器後のメタノールは49.8kmol/hとなり、収率が96%となった. ※メタノール分離工程でリボイラー燃料にメタンを使用し、その排ガスのCO2を回収 (17.4kmol/h)するため、これがASR排ガスからの回収CO2に加わり、メタノール合成反応 器入り口のCO2流量が51.7kmol/hとなっている.
8	2CH3OH→C2H4+2H2O (触媒MTO)	77.5	収支:上記で得られたメタノールを利用し, プロセスシミュレーターの図12からMTO反応器 に49.6kmol/hのメタノールを導入した. 出口ではメタノールが0.1kmol/hとなり, C2H4は 12.1kmol/h(Cペースで24.2kmol/h),C3H6は4.8kmol/h(Cペースで14.4kmol/h)となり, 転化率 は77.5%となった.

# 表 8 コスト計算に用いた情報

#### 4. まとめ

ASR を燃焼処理した際に排出される CO<sub>2</sub> を有価物に転換する 7 つの反応経路を提案 した.反応経路 1~3 で採用したメタンの酸化カップリングについては,現在のところ メタンから C<sub>2</sub>化合物への転換率は,ワンパスで 1%で,未反応ガスのリサイクルによっ てようやく 11%までに達するレベルであり,C<sub>2</sub>,C<sub>3</sub>の収率はメタノールを経由してオ レフィンを合成する反応経路 6,7に比べると低い.さらに1トンあたりのエタンおよ びプロピレンを生成時に必要な電力も小さかった.

また,反応経路4,5の光化学,光触媒反応に関しては,常温,常圧での操作が可能 であるなどの特長があるが,メタンからC2化合物への転換率が現在のところ0.3%以 下とかなり低く,また,必要な設備や仕様が明確ではないことから,現時点では,工業 プロセスとして,そのコスト等を検討する段階ではないといえる.

以上から,最終製品である C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>の収率を考えた場合, CO<sub>2</sub>水素化によるメタノール 合成を経由する反応経路 6, 7 が,現状の技術レベルにおいては,有望であることを示 した.

#### 参考文献

- (1) 今井 潔, 中島 良, 伊部 秀紀, 中込 秀樹, "廃棄物ガス化改質システムによる エネルギーリサイクル", 表面技術, Vol.54, No12, 2013
- (2) 則永行庸,中村真季,島田大気,二酸化炭素からメタン等を合成する触媒及びシ ステムに関する研究,日産自動車株式会社,共同研究,2023年
- (3) 日産自動車 2022 年度リサイクル高度化実施事業報告, <u>https://www.nissan-global.com/JP/SUSTAINABILITY/ENVIRONMENT/A\_RECYCLE/R\_FEE/SAISHIGEN</u>
   /PDF/2022 report 05.pdf., 2023 年
- (4) 発電用ガスエンジン KU30GSI の発電効率向上と冷却水エネルギー利用技術 (三菱 重工技報 Vol.54 No.1 (2017) M-FET 特集)
- (5) Hamid Reza Godini (Corresponding author), Mohammadreza Azadi, Alberto Penteado, Mohammadali Khadivi, Günter Wozny, Jens Uwe Repke, "A multi-perspectives analysis of methane oxidative coupling process based on miniplant-scale experimental data", Chemical Engineering Research and Design, 151,56-69, 2019
- (6) Muhammad Tahir and NorAishah Saidina Amin, "Photocatalytic CO2 reduction and kinetic study over In/TiO2 nanoparticles supported microchannel monolith photoreactor", Applied Catalysis A: General, 467, 483-496, 2013
- (7) Ramesh Timsina\* Rajan k. Thapa Britt M.E. Moldestad Marianne S. Eikeland," Methanol synthesis from syngas: a process simulation", Proceedings of SIMS EUROSIM, 2021
- (8) L. Garcia, et. Al.,2019
- (9) 猪俣 誠, メタノール/ジメチルエーテルからのオレフィンおよびガソリン製造における最近の技術とプロジェクト動向, Journal of the Japan Institute of Energy, 88,486(2009)
- (10) Johnson Matthey Davy Technologies Ltd, UK Patent Application 2606637(2022)
- (11) Lotte Berkelaar, Joram van der Linde, Julia Peper, Aditya Rajhans, Daniël Tiemessen, Louis van der Ham\*, Henk van den Berg, "Electrochemical conversion of carbon dioxide to ethylene: Plant design, evaluation and prospects for the future", Chemical Engineering research and design, 182,194-206,2022
- (12) Vincenzo Spallinaa, Ildefonso Campos Velardea, José Antonio Medrano Jimeneza, Hamid Reza Godinic, Fausto Galluccia,\*, Martin Van Sint Annaland, "Techno-economic assessment of different routes for olefins productionthrough the oxidative coupling of methane (OCM):

Advances in benchmark", Energy Conversion and Management, 154,244-261,2017

- (13) 化学プラント・コスト指数(CEPCI): <u>https://www.chemengonline.com/pci-home</u>
- (14) Warren D. Seider, Daniel R. Lewin, J. D. Seader, Soemantri Widagdo, Rafiqul Gani, Ka Ming Ng, "Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation, 4th Edition", Chapter 17.5, ISBN: 978-1-119-28263-1 May 2016
- (15) Richard Turton, Richard C. Bailie, Wallace B. Whiting, Joseph A. Shaeiwitz, Debangsu Bhattacharyya, "Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes (Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences)"

## 付録

1. CAPEX (annual capital expenditure)<sup>(1)</sup>

年間資本支出(CAPEX)をいかに示す様に計算を行った. インフレを考慮し化学工学 プラント・コスト指数(CEPCI)で調整した. 2022年は CEPCI=832,2021年の CEPCI は 397であった(参考 web ページ(https://www.chemengonline.com/pci-home)). 式(1) には容量もしくはサイズパラメータ(A)を持つ購入コストを  $C^{0}_{P}$  と示す. その時の  $K_1, K_2, K_3$ は設備購入費の相関定数を示す.  $C_{BM,I}$ は機器 I のベアモジュールコスト であり,購入とスト( $C_{P,I}$ )とベアモジュールコスト計数( $F_{BM}$ )によって決定する(式(2)). また機器の資本コストは  $L_{eq}$ (反応炉,カラム,熱交換器,ガスタービン,圧縮機, ポンプ,タンク)は式(3)に示す.

$$\log_{10} C_{P, l}^{0} = K_{1} + K_{2} \log_{10}(A) + K_{3} [\log_{10}(A)]^{2}, \forall l \in L_{eq}$$
(1)

$$C_{\mathbf{P},l} = C_{\mathbf{P},l}^{0} \frac{\text{CEPCI}}{\text{CEPCI}_{\mathbf{R}}} \ \forall l \in L_{eq}, \forall l \in L_{eq}$$
(2)

$$CAPEX = 1.68 \left( \sum_{l} C_{BM, l} \right) = 1.68 \left( \sum_{l} C_{P, l} F_{BM} \right), \forall l \in L_{eq}$$
(3)

2. OPEX<sup>(1),(2)</sup>

オペレーションコスト評価は表9を用いた.

Item	Value
Operating hours (top)	8000 hr/year
(1) Raw material costs	-
(2) Utilities costs	Cooling water (20 °C to 30 °C): 0.0148 \$/ton
	Renewable electricity: 0.04 \$/kWh Electricity:
	High-pressure steam:
	Catalyst: - \$/kg (lifetime 3 years)
	Carbon emissions tax: 0.02 \$/kg (Shi et al., 2023)
(3) Labor costs	
(3.1) Operating labor	- labors/shift, 4 shifts/day, 60,000 \$/labor/year
(3.2) Supervisory & clerical labor	18% of operating labor
(3.3) Laboratory charges	15% of operating labor
(3.4) Maintenance & repairs	2% of CAPEX
<b>Operating expenditure (OPEX)</b>	(1) + (2) + (3)
<b>Operating &amp; Maintenance (OM)</b>	2% of CAPEX + 60% of (3.1 + 3.2 + 3.4)

# 3. LPC,NPV,IRR<sup>(1),(2)</sup>

# The levelized production cost (LPC)

プロセスの経済性を評価するための平準化生産コスト(LPC)は,年間資本支出(CAPEX), 運転支出(OPEX)及び運転・保守(OM)の合計で示す(式(4)).

$$LPC_{XX}\left[\frac{\$}{ton}\right] = \frac{(CCF \times CAPEX + OPEX + OM)}{\dot{m}_{XX}}$$
(4)

# Net Present Value (NPV)

正味現在価格(NPV)は式(4)に示す.

$$NPV = -CAPEX + \frac{(l - r_{tax})(R - LPC_{XX})\dot{m}_{XX}}{CCF} + \frac{r_{tax}CAPEX}{t_{lf}CCF}$$
(5)

## Investor Rate of Return (IRR)

収益率(IRR)は式(6)に示す.

$$-CAPEX + (1 - r_{tax})(R - LPC_{XX})\frac{\dot{m}_{XX}}{IRR}\left(1 - \frac{1}{(1 + IRR)^{t_{If}}}\right) + \frac{r_{tax} \times CAPEX}{t_{If}}\frac{1}{IRR}\left(1 - \frac{1}{(1 + IRR)^{t_{dp}}}\right) = 0$$
(6)

参考文献

(1) Warren D. Seider, Daniel R. Lewin, J. D. Seader, Soemantri Widagdo, Rafiqul Gani, Ka

Ming Ng, "Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation, 4th Edition", Chapter 17.5, ISBN: 978-1-119-28263-1 May 2016

(2) Richard Turton, Richard C. Bailie , Wallace B. Whiting , Joseph A. Shaeiwitz, Debangsu Bhattacharyya ,"Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes (Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences)"